

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. 19 · 1965

VERLAG SAUERLÄNDER AARAU

Sauerländer AG Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
AEBI M.F.: Die Bedeutung der Sicherheit in ethischer und ökonomischer Sicht	10	519
BLACKBURN G.M./ D.E.U. EKONG / A.H. NEILSON / Lord TODD: Xylindein	5	208
BOOTH G.: The History and Development of Phthalocyanine Chemistry	5	201
BOVIO BRUNA: Kristallographische Untersuchungen an Thallium-trioxalatorhodiat	7	425
BRAUN D.: Qualitative Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie	2	77
BURRI G./ S. GRAESER / F. MARUMO / W. NOWACKI: Imhofit, ein neues Thallium-Arsensulfosalz aus dem Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis)	9	499
CAPPONI M./ R.C. SENN: Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen und deren Verhalten in der Foulardfärberei	5	271
CHARDONNENS L.: Le professeur Henri de Diesbach	5	191
COURTIN A./ H. SIGEL: Zur Wandlung des Begriffs der Aromatizität	7	407
DALTROZZO E./ G. SCHEIBE / J. SMITS: Die Tautomerie der Chinolinrotfarbstoffe	5	325
DULOG L.: Der Primärschritt der Autoxydation	4	158
EBING W.: Gaschromatographische Analyse insektizider Carbamate	9	501
EIGENMANN G.: Photochemie der Farbstoffe, IV: Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand	5	333
ELBEL K.: Füllstoffe in Kunstharzmassen als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlung	6	376
ENDE H.A.: Dichtegradientenzentrifugierung synthetischer Hochpolymerer	8	447
ERDEM B./ S. FALLAB: Reaktivität von Koordinationsverbindungen XV. Zur Kinetik der Autoxydation von Diäthylentriamin-Kobalt (II)-Ionen in wäßriger Lösung	8	463
FELIX DOROTHEE / P. JAKOBER / A. ESCHENMOSER: Alkali-induzierte Elimination von HBr in 5-Brom- β -jonon-Derivaten	10	538
FÖRSTERLING H.D. / H. KUHN: Berechnung der Absorptionsspektren eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen und eines Tetrabenzporphins	5	322
GÄUMANN T.: Grundlagen der Strahlungschemie	1	1
Gerber H. / R. SCHAICH / F. HÜGLI: Zur polarographischen Untersuchung von Membransystemen	9	503
GNEHM R. / H.U. REICH / P. GUYER: Zur quantitativen Analyse von Amingemischen mittels Dünnschichtchromatographie	12	585
GUT G. / R.V. FALKENSTEIN / A. GUYER: Zur Kenntnis der oxydativen Spaltung einiger Alizyklen mit Salpetersäure	12	581
HARTEL H.: Inhibitoren für die Styrol-Polymerisation	3	116
HENKEL H.G.: Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen, 3. Mitteilung: Säuren	3	128
HENKEL H.G.: Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen, 4. Mitteilung: Carbamate	7	426
HENRICI-OLIVÉ G. / S. OLIVÉ: Das System Übergangsmetall-Kolloid / organisches Halogenid als Initiator der Radikalpolymerisation	1	47
HENRICI-OLIVÉ G. / S. OLIVÉ: Über die Herstellung stabiler Kolloide von Übergangsmetallen in Äthern	1	46
HOIGNÉ J.: Anwendung hochenergetischer Strahlung zur chemischen Produktenbildung	1	18
HOPFF H. / E.K. KLEINER: Über Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren	3	99
HOPFF H. / V. KÄPPELI: Über Küpenfarbstoffe der Aza-Anthrachinon-Reihe	5	228
HÜMBELIN R.: Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares	12	590
ISELIN E.: Einige typische Unfälle aus der chemischen Industrie und ihre Lehren daraus	11	561
JANSSEN H.: Die Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester	4	154
JEGGE C.: La précipitation des phosphates comme troisième stade d'épuration des eaux résiduaires	9	483
JENNY W. / F. FAVRE: Die wissenschaftlichen Arbeiten von Henri de Diesbach	5	194
KÄMMERER H.: Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Strukturaufklärung synthetischer makromolekularer Stoffe	2	61
KAUL B.L./ R. SRINIVASAN / K. VENKATARAMAN: Structures of Azoic Coupling Components and Azoic Dyes	5	213
KNIEL P.: Zur Einführung von Heteroatomen in die α -Stellungen von 9,10-Anthrachinon durch Diels-Alder-Synthese	5	235

	Heft Fasc.	Seite Page
KRIEGER-AMREIN A.: Über das Verhalten von Kupferverbindungen in Polyamid 6	6	387
LANTER J. / G. ANDERS: Effekte und Echtheiten von optischen Aufhellern in Kunststoffen	6	382
LARIVÉ H. / R. DENNILAULER / R. BARALLE: Mécanismes réactionnels de la synthèse des thiocarbo- cyanines mésométhylsubstituées.	5	238
LERCH P. / J.-J. GEERING / A. DELAY: Méthode radiochimique d'analyse du Strontium-90 dans les os, en présence de contaminants radioactifs	1	43
LOCHON P. / H. WAHL: Action des diazoïques sur certains composés anilino-vinyls hétérocycliques	5	218
LOOSE W.: Aspekte der Sicherheit bei der Planung chemischer Anlagen und Laboratorien	11	555
MARTINY J.-M.: Modifiants acryliques pour la transformation des PVC de poids moléculaire moyen ou élevé	2	82
MARUMO F. / G. BURRI: Nowackiite, a new copper zinc arsenosulfosalt from Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis)	9	500
MERBACH G. / G. BRUNISHOLZ: Solution graphique de problèmes de cristallisation simples	2	84
MERZ J. H. / P. A. STRAUB / E. HEILBRONNER: Berechnung der Absorptionsspektren von all-trans- Polyenen mittels eines «Molecules in Molecules»-Modelles	5	302
MINDER W.: Dosimetrie und Strahlenschutz	1	12
MOHLER H.: Konservierung von Lebensmitteln und Sterilisierung von medizinischen und pharma- zeutischen Produkten	1	21
MÜNZEL F.: Strahlungsquellen für Forschung und Industrie	1	4
NYS J. / A. VAN DORMAEL / G. VERBEKE: Phosphorus Containing Polymethine Dyes	5	315
OVERMARS H. G. J. / G. M. VAN DER WANT: Organolead Compounds as Potential Catalysts for Making Polyurethane Foams.	3	126
PESARO M. / I. FELNER-CABOGA / A. ESCHENMOSE: Rac.-di-2-pyrrolidonyl-(5,5'), ein Zwischenpro- dukt zur Synthese von Corrin-Komplexen	11	566
PETER R. / W. JENNY: Ein zyklischer Kohlenwasserstoff der Benzo(c)phenanthrenreihe	1	45
PETROWITZ H.-J.: Beitrag zur Dünnschichtchromatographie heterozyklischer Stickstoffverbindungen	7	426
PITRÉ D. / E. LORENZOTTI: Partielle katalytische Hydrazinreduktion aromatischer Dinitroverbin- dungen	8	462
PRONAY A. C. / Z. LUTHEY / E. ANDERSON / S. BAKER: Photochlorinations by Means of <i>tert</i> -Butyl Hypochlorite: Photochlorinations of Isomeric Dichlorotoluenes	6	391
PUGIN A. / J. VON DER CRONE: Cyclisation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)- dicarboxylique-(3,6) en <i>trans</i> -quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide tri- phène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)	5	242
REBLIN H.: Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von Weichmachern für Polyvinyl- chlorid.	2	74
RENNER A. / F. WIDMER / A. v. SCHULTHESS: Neue Bisdien-Additionsprodukte als Härtungsmittel für Epoxidharze	3	120
RÜDORFF W.: Über die Einlagerung von unedlen Metallen in Graphit sowie in Metallchalkogenide vom Typ MeX ₂	9	489
SCHAERLI A.: Aufbau und Arbeitsweise einer Sicherheitsorganisation im Chemiebetrieb	11	551
SCHAFFNER K.: Zur photochemischen Decarboxylierung von Aldehyden in Lösung.	12	575
SCHIEDEGGER H. / G. SCHWARZENBACH: Die Öffnung des Chelat-4-Ringes vom Tetramincarbonato- Kobalt(III)-Ion	4	166
SCHENKEL J.: Die durch Bestrahlung an Polymeren erreichbaren Effekte	1	34
SCHMID R. / R. STIERLI: Über den Einfluß von Füllstoffen und Additiven auf die Eigenschaften ge- härteter Epoxidharze	6	359
SCHNECKO H.: Zur Polymerisation von Acrylnitril mit AgNO ₃	3	113
SCHNEITER E.: Sicherheit in der chemisch-pharmazeutischen Industrie	10	521
SCHRÖDER ELISABETH / K. THINIUS: Thermodynamische Betrachtungen des Systems Polyvinyl- chlorid-Weichmacher	2	70
SCHULZ R. C.: Über die ionische Polymerisation von Acrolein	4	143
SCHWIETER U. / H. R. BOLLIGER / L. H. CHOPARD-DIT-JEAN / G. ENGLERT / M. KOFLER / A. KÖNIG / C. v. PLANTA / R. RÜEGG / W. VETTER / O. ISLER: Synthesen in der Carotinoid-Reihe, 19. Mitteilung	5	294
STAMM O. A. / A. ZENHÄUSERN / H. ZOLLINGER: Untersuchungen über die Wasserstoffbrücke in <i>o</i> - Hydroxyazofarbstoffen.	5	224

	Heft Fasc.	Seite Page
STEGEMEYER H.: Fluoreszenzlöschung von Stilben	10	535
STEGEMEYER H.: Zur Photo-Dimerisation des Stilbens	10	537
STEIGER R. / C. G. BOISSONNAS: «Courbe caractéristique» d'un macro-cristal de bromure d'argent	8	459
STEPHEN W. E.: The Early Work on Reactive Dyes for Cellulose.	5	261
SUREAU R.: Sur la constitution des complexes de fer de dérivés o-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique	5	254
THUMM O. / J. BENZ: Die Analyse von Reaktivfärbungen auf Cellulosefasern	5	286
WAGNER-JAUREGG T. / L. ZIRNGIBL: Addition von Maleinimiden an Azine	6	393
WIZINGER R.: Der Verteilungssatz der Auxochrome	5	339
ZELLNER H. / G. ZELLNER: Beiträge zur Chemie des Chinoxalins: Chinoxalone und Tetrahydrochinoxaline	12	587
ZIMMERMANN R. / F. REINERS: Struktur und Eigenschaften von Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern	4	150
ZWICKY H.: Farbstoffsensibilisatoren	7	416

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A	Baldwin R. L. V 92	Bilodeau M. J. V 507	Burckhardt, B 573
Abrahamsson, B 572	Baralle R. 238	Birmingham J. B 514	Burman C. R. B 405
Abramovitch A. B 443	Bargetzi J.-P. V 173	Bjerrum J. B 516	Burri G. 500, 501
Adams R. M. B 139	Barnes J. M. B 572	Blackburn G. M. 208	Busch H. B 182, 482
Addison C. C. B 139	Barriol J. B 601	Bloksma, B 442	
Aebi M. F. 519; M 49	Basinski D. H. B 549	Blum P. B 404	C
Aenishänslin R. V 54	Batcho A. D. V 597	Boer E. de, B 514	Cabane G. B 404
Ahrens R. B 95	Baudet P. V 438	Böhlen B. V 597	Cadogan, B 443
Anderegg G. B 443	Baumgartner H. V 544	Boissonnas C. G. 462; V 470	Cahn R. S. B 94
Anders G. 382	Bawn C. E. H. B 140	Boit H.-G. B 357	Cais, B 443
Anderson E. 392	Bayer O. B 402	Bolliger H. R. 294	Calin M. V 438
Andrianov K. A. B 572	Beckett A. H. B 572	Bollmann W. V 398	Campbell G. W. B 139, 140
Anfinsen C. B. B 403	Becquerel, B 443	Bond G. C. B 573	Cantacuzène J. V 469
Anson M. L. B 403	Behrens D. B 181	Booth G. 201	Capitaine J. V 507
Aplin R. T. B 480	Behringer H. V 132	Boreskov G. K. B 573	Capponi M. 271
Applezweig N. B 182	Bell J. A. B 404	Borries B. v. B 94	Caraway W. T. B 549
Archer S. B 550	Benassi C. A. B 445	Bovio Bruna, 425	Cassada E. F. B 403
Arigoni D. V 595	Benk E. V 546	Brandenberger H. V 546, 597	Casy A. F. B 572
Arm H. V 547	Bentley K. W. B 357	Braun D. 77; V 437	Cefola M. B 514
Arnett E. M. B 404	Benz J. 286	Braunitzer G. B 403	Cerny M. B 573
Artho A. J. V 545	Berger J. V 597	Brennan D. B 573	Chalmers B. B 59
Atterer M. B 184	Berger L. B 549	Brimacombe J. S. B 445	Chardonnens L. 193
Austin T. H. B 402	Bergmann K. V 92	Brotherton R. J. B 140	Charlesby A. B 405
	Berlin K. D. B 402	Brown E. V. B 59	Cheronis N. D. B 403
B	Berliner E. B 404	Brunée C. B 358	Cheung Helen L. B 549
Baeyer A. v. B 550	Berry J. P. B 405	Brunisholz G. 87; V 598	Chevenard P. B 404
Bahrdrdt W. B 443	Bhacca N. S. B 94	Buckingham D. A. B 140	Chopard-dit-Jean L. H. 294
Bailar J. C. B 139	Bieri J. G. B 572	Budy, B 479	Clar E. B 95
Bailey K. B 601	Bigler N. V 509	Budzikiewicz H. B 357	Clark H. C. B 442
Bailey R. W. B 184	Bikales N. B. B 517	Buerger M. J. B 403	Cohen S. G. B 404
Baker S. 392	Bikales N. M. B 182	Bühler P. B 140	Conn H. O. B 549
	Billek G. B 480	Bühlmann M. V 597	Cotton F. A. B 515

VI

Coull J. B 479
 Courtin A. 407
 Courtois J. E. B 95
 Coyle T. D. B 140
 Craig D. P. B 140, 601
 Crane, B 405
 Crane F. L. B 572
 Crean G. P. B 479
 Crone J. von der, 242
 Crothers D. M. V 92
 Curie, B 443
 Curtin D. Y. B 182

D

Dahn H. V 595
 Dal Cortivo L. A. B 514
 Daltrozso E. 325
 Danielli J. F. B 97
 Daudel R. B 601
 Davies A. G. B 140
 Decsi L. B 550
 Deday, B 478
 Deichgräber K. B 184
 Defay A. 44
 De Maeyer L. V 92
 Denaro A. R. B 58
 Dennilauler R. 238
 Deno N. C. B 404
 Denyer L. V 54
 De Sombre E. R. B 402
 DeStevens G. B 481
 Dewar M. J. S. B 140, 601
 De Wolfe, B 443
 Dingle H. B 405
 Dittus G. B 479
 Djerassi C. B 94, 357
 Doak K. W. B 478
 Domanski T. J. B 514
 Dorain P. B. B 442
 Dorfman R. I. B 515
 Dörscheln W. V 596
 Drago R. S. B 515
 Druesne F. V 469
 Dubuisson J. B 404
 Duffin G. F. B 443
 Duhamel P. V 469
 Dulog L. 158
 Dünkelberg E. A. M 51, 172
 Dwyer F. P. B 140
 Dyson, B 405

E

Ebing W. 503
 Eckschlager K. B 444
 Edsall J. T. B 403
 Eggers D. F. B 97
 Ehrenson S. B 404
 Eichler O. B 441, 444, 445
 Eigen M. V 91
 Eigenmann G. 333
 Eisenberg H. B 403
 Ekong D. E. U. 208
 Elbel K. 376

Eley D. D. B 573
 Ellenbogen, B 479
 Ellis G. P. B 572
 Els H. V 596
 Elving P. J. B 515, 571
 Emerson G. F. B 442
 Emmons W. D. B 98
 Ende H. A. 447
 Engel C. R. V 507; Erratum 574
 Englert G. 294
 Engلمان R. B 601
 Erdem B. 465
 Erley D. S. B 514
 Eschenmoser A. 541, 567
 Etienne Y. B 98
 Eugster A. V 509
 Evans R. C. B 59
 Evelyn, B 549
 Everett D. H. B 478

F

Fabian D. V 353
 Falk J. E. B 140
 Falkenstein R. v. 584; V 594
 Fallab S. 465; V 174, 176
 Fanta P. E. B 97
 Farah A. B 441, 444, 445
 Farnworth H. E. B 573
 Faulkner W. R. B 549
 Favre F. 198
 Fedors R. F. B 405
 Felix Dorothee, 541
 Felner-Caboga I. 567
 Fettes E. M. B 480
 Fields D. L. B 98
 Fieser L. und M. B 480
 Figgis B. N. B 516
 Fischbeck K. B 550
 Fischer, B 443
 Fischer N. B 98
 Flaschka H. A. B 138, 516
 Flatt R. V 598
 Fletcher D. C. B 549
 Foerst W. B 138
 Folkers K. B 58
 Förster T. V 52
 Försterling H. D. 322
 Fourné F. B 183
 Fowles G. W. A. B 139, 515
 Frater G. V 177
 Fraunhofer, B 445
 Frey H. M. B 402
 Friedländer F. B 516
 Friedman H. S. B 549
 Funke W. V 55
 Furlenmeier A. V 597
 Fürst A. V 596
 Fuson R. C. B 182, 442

G

Gale W. A. B 139
 Gambino S. R. B 549
 Garvan F. L. B 140

Gaspar P. P. B 402
 Gäumann T. 1
 Gauthier J. A. B 95, 404
 Gaylord N. G. B 182, 517
 Geering J.-J. 44
 Geil P. H. B 405
 Geiser G. V 468
 Gerber H. 505
 Gilbert J. B 357
 Gill E. W. B 572
 Gillis J. B 550
 Glass G. B. J. B 445
 Glemser O. B 139
 Glockling F. B 357
 Glutz B. V 179
 Gnehm R. 587; V 594
 Gold V. B 404; V 508
 Goldbaum L. R. B 514
 Goldstein, B 445
 Goodenough, B 516
 Goodwin H. A. B 140
 Gordon M. B 481
 Göth H. V 596
 Graeser S. 500
 Grashey, B 443
 Grayson M. B 402
 Green M. L. H. B 514
 Gregory N. W. B 97
 Griffith E. J. B 402
 Grob C. A. V 178, 595
 Grob K. V 545
 Grof, B 549
 Gröninger K. V 544
 Grove J. F. B 480
 Grundy J., B 443
 Grüneberg G. B 601
 Guilbot A. B 95
 Guldberg, B 444
 Gulvarry J. J. B 405
 Gustavsons K. H. B 356
 Gut G. 584; V 594
 Gut R. B 443
 Guyer A. 584; V 594, 597
 Guyer P. 587; V 594, 595
 Gyr N. V 510

H

Habich A. V 177
 Haddow A. B 182
 Hærdis W. V 438, 546, 598
 Hainline A. B 549
 Halevi E. A. B 404
 Halsall T. G. B 480
 Halsey G. B 97
 Hammett, B 58
 Hammond G. S. B 183, 402
 Hanle W. B 95
 Harris C. M. B 140
 Harris L. S. B 550
 Harris R. S. B 479
 Hartel H. 116
 Harvey B. G. B 478
 Harvey R. G. B 402

Hearle J. W. S. B 405
 Heffter A. B 441, 444, 445
 Heidenreich R. D. B 94
 Heilbronner E. 302
 Hendrickson J. B. B 356
 Henkel H. G. 131, 428
 Henrici-Olivé G. 46, 47
 Henry T. A. B 357
 Hensel H. R. B 480
 Henßlin F. B 95
 Heß W. V 354
 Hesse M. V 594
 Heubner W. B 441, 444, 445
 Highley, B 479
 Hildebrand J. H. B 185
 Hileman J. C. B 139
 Hill R. B 183
 Hine J. B 58
 Hlynka, B 442
 Hoch H. B 549
 Hoffmann D. B 182
 Hoffmann-Ostenhof O. B 445
 Hofmann, B 445
 Hofmann A. B 138
 Hofmann U. V 135
 Hoiberg A. J. B 96
 Hoigné J. 18
 Holloway J. H. B 515
 Holman R. T. B 572
 Hopff H. 99, 228
 Hoppe-Seiler, B 445
 Horning, B 572
 Howatson A. F. B 182
 Hsiao C. C. B 405
 Hsu J. M. B 479
 Huber W. B 140, 182
 Hudson R. F. V 178
 Hügli F. 505
 Huisgen, B 443
 Humbelin R. 592; V 598;
 Erratum 602
 Husmann W. B 185

I

Ibbott F. A. B 549
 Illuminati G. B 443
 Imelik B. B 601
 Immergut E. H. B 185
 Iselin E. 561; M 49
 Isler O. 294

J

Jaenicke L. V 439
 Jakober P. 541
 Janssen H. 154
 Jaunin R. V 596
 Jaffe H. H. B 443
 Jeffery P. G. B 95
 Jeger O. B 480
 Jegge C. 483
 Jellinek H. H. G. B 405
 Jencks W. P. B 404
 Jendrassik, B 549

- Jenny E. F. V 178
 Jenny W. 46, 198
 Jensen K. A. B 443
 Johnson R. B. B 549
 Jollès P. V 176
 Jolly W. M. B 139
 Jones C. R. B 442
 Jones H. L. B 443
 Jørgensen C. K. B 601
 Joschek H. I. V 469
 Josso E. B 404
 Jost W. B 185
 Joussot-Dubien J. et M. B 97
 Jucker E. B 481, 550
 Jutz C. V 52
- K**
 Kaden T. V 176
 Kaiser S. V 54
 Kämmerer H. 61
 Kaplan A. B 549
 Käppeli V. 228
 Karmen, B 572
 Karnojitzky V. B 95
 Katritzky A. R. B 443
 Katz S. B 405
 Kaul B. L. 213
 Kautzmann R. B 517
 Kavanau J. L. B 59, 403, 481
 Kawasaki C. B 479
 Kellenberger E. V 398
 Keller O. V 597
 Keller W. V 510
 Keller-Schierlein W. B 481
 Kende A. B 601
 Kennedy J. B 516
 Kharasch N. B 185
 Kiger J. G. B 404
 Kiger J. L. B 404
 King R. B. B 514
 Kipping P. J. B 95
 Kirk, B 96, 443
 Kirmse W. B 402
 Kirrman A. V 469
 Kirschner S. B 139
 Klages F. B 572
 Kleiner E. K. 99
 Klingsberg E. B 59
 Klopman G. V 178
 Kniel P. 235
 Kobayashi A. B 405
 Köbrich G. V 52
 Koch O. G. B 444
 Koch-Dedic G. A. B 444
 Koelle G. B. B 441
 Kofler M. 294
 Kolthoff I. M. B 515, 571
 König A. 294
 Kopac M. J. B 182
 Köster R. B 140, 514
 Krause Anneliese, B 478
 Kraybill H. F. B 182
 Krieger-Amrein A. 387
- Kröper H. B 479
 Kuchar, B 443
 Kuhn H. 322
 Kuivila H. G. B 442
 Küster F. W. B 550
 Kyburz E. V 596
- L**
 Labhardt A. V 474
 Lacey, B 443
 Lachance M. P. V 507
 Laforgue A. B 601
 Landel R. F. B 405
 Lang K. B 445
 Lange A. B 478
 Lange K. B 95
 Langenbeck W. B 404
 Lanter J. 382
 Larivé H. 238
 Law H. D. B 572
 Ledwith A. B 140
 Lehnartz E. B 445
 Lerch P. 44; V 598
 Levine, B 445
 Levinskas G. J. B 139
 Lewis J. B 516
 Libavius A. B 184
 Lichtin N. N. B 404
 Lindemann M. B 517
 Livingston S. E. B 140
 Lochon P. 218
 Lodwick J. R. V 510
 Loepfe E. V 546
 Loew P. V 595
 Logan N. B 139
 Loose W. 555; M 49
 Loraine J. A. B 479
 Lorenzotti E. 462
 Louis R. V 544
 Löwdin P. O. B 184, 601
 Lucas R. B 404
 Lüers H. B 517
 Lumbröse H. B 98
 Luthey Z. 392
 Lüthi Max, M 50
- M**
 Ma T. S. B 403
 MacDiarmid A. G. B 139
 MacDonald R. P., B 549
 Mackenzie, B 443
 Madorsky S. L. B 96
 Maier L. V 598
 Majnoni S. V 596
 Malangeau P. B 95, 404
 Malloy, B 549
 Manske R. H. F. B 357
 Mark H. F. B 182, 185, 517
 Martin E. V 438, 598
 Martin G. R. B 405
 Martins D. F. B 139
 Martiny J.-M. 82
 Marumo F. 500, 501
- Martell A. E. B 477
 Matejec R. V 55
 Mateyko G. M. B 182
 McCloskey A. L. B 139
 McLean, B 479
 McPherson-Foucar C. V 507
 Meerwein H. B 402, 479
 Meites L. B 404
 Meites S. B 549
 Mellon, B 405
 Mellor D. P. B 140
 Menne F. B 95
 Merbach A. 87; V 598
 Mercado E. J. B 405
 Merz J. H. 302
 Mesnard P. B 95
 Messer C. E. B 139
 Meyer J.-M. V 546
 Meyer R. V 511
 Mießner H. B 516
 Mika J. B 403
 Miller J. M. B 516
 Minder W. 12
 Münzel F. 4
 Mislow K. V 468
 Mizzoni R. H. B 59
 Mohler H. 21
 Monnier D. V 438, 546, 598
 Monnier R. V 468
 Montgomery J. A. B 550
 Moore J. A. B 98
 Moshier R. W. B 444
 Müller E. B 402, 479
 Müller P. B 138
 Müller S. V 546
 Münzel K. V 400
 Musajo L. B 445
- N**
 Nagabhushanan M. B 402
 Nagy P. L. I. B 514
 Neilson A. H. 208
 Nerdel F. B 183
 Neukom H. V 547
 Neurath H. B 601
 Newcombe R. J. B 58
 Newkirk A. E. B 139
 Newman S. B. B 405
 Nichol, B 479
 Nicolet M. V 595
 Nies N. P. B 139
 Nitschmann H. M 51
 Nordback L. G. V 55
 Nouri-Bimorghi R. V 469
 Nowak, B 405
 Nowacki W. 500
 Noyes W. A. jr. B 183
 Nyholm R. S. B 140
 Nys J. 315
- O**
 Obashi S. B 402
 Olah G. A. B 186
- Olivé S. 46, 47
 Oswald H. R. V 399
 Oswald M. B 404
 Ostwald W. B 443
 Othmer, B 96, 443
 Overmars H. G. J. 126
- P**
 Pacak J. B 573
 Paget P. E. B 572
 Pallmann H. V 547
 Paneth Eva, B 405
 Paneth F. A. B 405
 Pankhurst K. G. A. B 97
 Pascal P. B 404
 Patai S. B 443
 Patton T. C. B 356
 Pease D. C. B 573
 Pecherer B. V 597
 Pedersen C. B 443
 Pellerin F. B 404
 Percheron F. B 95
 Perkin, B 443
 Perrin D. D. B 515
 Pesaro M. 567
 Peter R. 46
 Peterson M. B 402
 Petrowitz H.-J. 426
 Petsche H. B 444
 Pettit R. B 442
 Pfeleiderer W. V 434
 Philips J. N. B 140
 Pines H. B 573
 Pittrè D. 462
 Pitts J. N. B 183
 Planta C. v. 294; V 596
 Plattner P. A. V 596
 Podder S. V 92
 Post B. B 139
 Prelog V. B 481
 Press J. J. B 183
 Prigogine, B 478
 Primas H. V 399
 Prinzbach H. V 352
 Pritzkow W. B 404
 Pronay A. C. 392
 Pugin A. 242
 Pullman B. B 184, 601
 Purcell K. F. B 515
- R**
 Rabald E. B 181
 Rabey A. V 173
 Rabinovitch B. S. B 97
 Radin N. B 549
 Rado G. T. B 571
 Radok J. R. M. B 405
 Raff R. A. V. B 478
 Ramsay, B 443
 Rappoport, B 443
 Rauen H. M. B 138
 Rauhut M. M. B 402
 Reblin H. 74

VIII

Rees C. W. B 443
 Regnier J. B 601
 Reich H. U. 587; V 594, 595
 Reiff R. B 517
 Reiner M. B 405
 Reiner Miriam, B 549
 Reiners F. 150
 Renner A. 120
 Rentschler H. V 545
 Reynolds D. D. B 98
 Rex F. B 184
 Rice E. W. B 549
 Richards F. M. B 403
 Richards J. H. B 356
 Richterich R. B 481
 Rickett R. M. B 58
 Riddiford A. C. B 97
 Riehl J. J. V 469
 Rijkens F. B 357
 Ritchie C. D. B 404
 Robillard A. B 404
 Robinson R. B 357
 Romer A. B 442
 Rosen, B 479
 Rosen B. B 405
 Rosowsky A. B 97
 Ross S. D. B 404
 Rossi-Fanelli A. B 403
 Rousseau J. B 601
 Roy S. K. V 507
 Rudolph G. R. B 549
 Rüdorff W. 489
 Rüegg R. 294
 Ruf H. V 511
 Rumpf K. B 184
 Rutherford, B 443

S

Sager W. F. B 404
 Saito K. B 405
 Sargeson A. M. B 140
 Sasse K. B 402
 Sauer, B 443
 Schaeffer R. B 140
 Schaerli A. 551; M 49
 Schäfer K. B 515
 Schaffner K. 575; V 134, 594
 Schaich R. 505
 Schaltegger H. V 475
 Schätzle P. V 354
 Scheer R. B 443
 Scheibe G. 325
 Scheidegger H. 169; V 177
 Schenkel J. 34
 Schenker K. V 178
 Schetty G. V 436
 Scheuer P. J. B 480
 Schildknecht H. B 96
 Schlögl R. B 185
 Schmid H. V 177
 Schmid R. 359
 Schnecko H. 113
 Schneider F. V 92

Schneider W. B 443
 Schneiter E. 521; M 49
 Schnell H. B 185
 Schocher H. J. V 597
 Schöllner R. B 184
 Schrauzer G. N. B 514
 Schröder Elisabeth, 70
 Schröder G. B 516
 Schulz G. B 96
 Schulz R. C. 143; V 470
 Schulze W. B 183
 Schultheß A. v. 120
 Schwab G.-M. B 358
 Schwarz G. V 92
 Schwarzenbach G.
 169; B 516; V 176
 Schwieter U. 294
 Scott A. I. B 138
 Scott R. L. B 185
 Searles S. B 98
 Seel F. B 138
 Senn R. C. 271
 Settimj G. V 595
 Shimkin M. B. B 182
 Shriner R. L. B 182
 Siebert G. B 445
 Sieburg F. B 58
 Siedle A. R. B 139
 Siegrist J.-J. V 547
 Sigel H. 407
 Sillén L. G. B 443, 477
 Simon W. V 544
 Singer F. B 185
 Singer S. S. B 185
 Skeggs L. T. B 549
 Skinner H. A. B 514
 Skulikidis T. B 357
 Smithen C. E. B 443
 Smits J. 325
 Sobel, B 445
 Sobotka H. B 445
 Soloway A. H. B 140
 Soulas R. B 98
 Spatz H. C. V 92
 Spenser I. D. B 443
 Spencer P. S. J. B 572
 Spice J. E. B 356
 Spiegelberg H. V 597
 Srinivasan R. 213
 Stacey M. B 445
 Ställberg, B 572
 Stamm O. A. 224
 Stanek J. B 573
 Steele W. J. B 182
 Stegemeyer H. 536, 538
 Steiger R. 462; V 470
 Steinberg H. B 139
 Stenhagen, B 572
 Stephen W. E. 261
 Stewart C. P. B 445, 514
 Stierli R. 359
 Stock J. T. B 571
 Stoll A. B 138

Stolman A. B 514
 Stone G. F. A. B 514
 Stone F. G. A. B 442
 Stone F. A. B 140
 Straub P. A. 302
 Street H. V. B 514
 Streitwieser S. jr. B 404
 Stuart E. B. B 479
 Stumpff Agnes, B 549
 Stumpf C. B 444
 Suhl H. B 571
 Sureau R. 254; Erratum 482
 Sweeley, B 572
 Swern D. B 444

T

Taft R. W. B 404
 Talbot J. B 404
 Tamaru K. B 573
 Teillac J. B 478
 Terenin A. B 573
 Thiel A. B 550
 Thierfelder, B 445
 Thiers R. E. B 549
 Thinius K. 70
 Thomson W. H. S. B 445
 Thumm O. 286
 Tiefenthaler H. V 596
 Tissot P. C 466
 Tobolsky A. V. B 405
 Todd, Lord, 208
 Torsell K. B 140
 Treichel P. M. B 442

U

Uehleke H. B 550
 Ugi I. B 443; V 89
 Ulich H. B 183

V

Valentin J. B 478
 van Buren J. V 547
 Van Dormael A. 315
 van der Kerk G. J. B 357
 van der Want G. M. 126
 Van der Werf C. A. B 97
 van Wely, V 54
 Vaterlaus B. P. V 597
 Veis A. B 356
 Velluz L. B 97
 Venkataraman K. 213
 Verbeke G. 315
 Verelst I. J. V 469
 Vetter W. 294
 Vielstich W. B 601
 Vio L. V 469
 Voldet P. V 598
 Vollaie-Solva J. B 95
 Vollmert B. V 471
 von der Mühl P. A. V 595
 Voshage H. B 358
 Voyutskii S. S. B 59
 Vuilleumier C. V 598

W

Waage, B 444
 Wagner F. B 58
 Wagner-Jauregg T. 395
 Wahl H. 218
 Weber H. V 595
 Wegmann L. V 398
 Weinhouse S. B 182
 Wells P. B. B 573
 Weißberger A. B 59, 97
 Weisz P. B. B 573
 West G. B. B 572
 West R. B 442, 514
 Whistler R. L. B 445
 Whitehouse M. W. B 550
 Wiberg K. B. B 58
 Widmer F. 120
 Williams D. H. B 94, 357
 Williamson S. M. B 139
 Wilson J. M. B 58
 Winchell A. N. B 479
 Winchell H. B 479
 Winston S. B 549
 Wizinger R. 339
 Wohl R. A. V 595
 Woker Gertrud J. V 594
 Wolf W. B 185
 Wolff J. P. B 95
 Wollaston, B 445
 Wolock I. B 405
 Wool I. B 479
 Woolfe G. B 550
 Wybourne B. G. B 572
 Wyckoff R. W. G. B 404
 Wyler O. V 547
 Wymann J. jr. B 403
 Wynder E. L. B 182
 Wyß P. V 595

Y

Yale H. L. B 59
 Young, B 443

Z

Zähner H. B 481
 Zak B. B 549
 Zechmeister L. B 480
 Zehender F. V 354
 Zeiß H. H. V 177
 Zeller P. V 596
 Zellner G. 590; V 594
 Zellner H. 590; V 594
 Zenhäusern A. 224
 Zettner A. B 445
 Ziegler E. B 442
 Ziegler K. B 402
 Zimmermann K. B 185
 Zimmermann R. 150
 Zirngibl L. 395
 Zollinger H. 224; V 179
 Zweig G. B 94
 Zwicky H. 416

Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

- A**
- Aargauischer Apothekerverein, 125 Jahre –, C 396; V 200
- ABEGG C. J. C 397
- ABEGG W. C 397
- Abgase der Motorfahrzeuge, Verunreinigung der Atmosphäre durch die –, N 466
- Absorptionsspektren, Berechnung der – von all-*trans*-Polyenen mittels eines «Molecules in Molecules»-Modelles, 302
- Absorptionsspektren, Berechnung der – eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen und eines Tetrabenzporphins, 322
- Abwasserbiologischer Frühjahrskurs, in München, 7. bis 11. März 1966, N 542
- Abwasserbiologischer Herbstkurs in München, 4. bis 9. Oktober 1965, N 170
- Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer –, V 353
- Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung –, 432; V 547
- Abwasserreinigung, Praxis der –, B 185
- Acetogenins; The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and –, B 356
- acétylcyclanes α -halogénés, Les transpositions Favorsky d' –, V 507; Erratum 574
- Achema (14. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 19. bis 27. Juni 1964, M 50; N 506
- acide 2,5-bis-arylamino-benzo-quinone-1,4-dicarboxylique(3,6) en *trans*-quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique(9,10); Cyclisation des esters de l' –, 242
- Acides, bases et chimie de la liaison covalente, B 97
- Aciéries de Pompey, Pompey (Meurthe-et-Moselle, France), V 173
- acières cémentés, L'austénite résiduelle dans les –, V 173
- Acrolein, Über die ionische Polymerisation von –, 143
- acryliques, Modifiants – pour la transformation des PVC de poids moléculaire moyen ou élevé, 82
- Acrylnitril, Zur Polymerisation von – mit AgNO₃, 113
- Activity, Steroidal – in Experimental Animals and Man, B 515
- Acylation and Related Reactions, Part I and II, B 186
- Roger-Adams-Award, C 396
- Addition von Maleinimiden an Azine, 393
- Additionsprodukte, Neue Bisdien- – als Härtungsmittel für Epoxidharze, 120
- Additive für Automobil-, Flug- und Diesel-Treibstoffe, V 510
- Additiven, Über den Einfluß von Füllstoffen und – auf die Eigenschaften gehärteter Epoxyharze, 359
- Adhesion of High Polymers, Autohesion and –, B 59
- Advanced Organic Chemistry, B 480
- Advances in Cancer Research, Vol. 8, B 182
- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 15, B 573
- Advances in Chemical Physics, Vol. VIII, B 601
- Advances in Clinical Chemistry, Vol. 7, B 445
- Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, B 443
- Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 1, B 442; Vol. 2, B 514
- Advances in Photochemistry, Vol. I und II, B 183
- Advances in Protein Chemistry, Vol. 19, B 403
- Advances in Physical Organic Chemistry, B 404
- Advances in Research and Applications, Vol. 21: Vitamins and Hormones, B 479
- Adrenocortical Hormones, The –, Part 2, B 445
- AEBI H. N 542
- Aerosol-Ausstellung; 3. Internationale –, in Mailand, 21. bis 26. September 1965, N 397
- Agents, Psychopharmacological –, Vol. I, B 481
- Agfa, Filmfabrik, Wolfen, C 47
- Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, N 397, 568, 593; V 55, 511
- AgNO₃, Zur Polymerisation von Acrylnitril mit –, 113
- Air Reduction Company, Antwerpen, N 506
- Airco Continental S.A. N 506
- Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweizerische –, N 88
- Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Akademie-Preis für Chemie 1964, C 48
- Alchimie des ANDREAS LIBAVIUS, Die –, B 184
- Aldehyden, Zur photochemischen Decarbonylierung von – in Lösung, 575; V 594
- aldéhydes, Transpositions dans le domaine des – et substitués, V 468
- Alizyklen, Zur Kenntnis der oxydativen Spaltung einiger – mit Salpetersäure, 581; V 594
- Alkali-induzierte Elimination von HBr in 5-Brom- β -jonon-Derivaten, 538
- Alkalimetalle; Internationales Symposium über –, in Nottingham, 19. bis 21. Juli 1966, N 593
- Alkenes, The Chemistry of –, B 443
- Alkaloide, Die Mutterkorn- –, B 138
- Alkaloides; Die Struktur eines neuartigen Indol- -: C-Calebassinin, V 594
- Alkaloids, The –, B 357
- Alkaloids, The Isoquinoline –, B 357
- Alkoholen, Asymmetrische Synthese von deuterierten primären – durch Hydroborierung, V 595
- Alkylen-diphosphinen, Herstellung und Eigenschaften von diprimären –, V 598
- Allgemeine und physikalische Chemie, B 183
- Alliages Métalliques, B 404
- Alterung von Silicagelen, Über die hydrothermale –, V 597
- Aluminium, Neue Anlage zur Erzeugung von elektrolytischem – in Italien, N 49
- Alusuisse (Schweizerische Aluminium AG), M 51
- American Chemical Society, C 87, 432
- American Microchemical Society, N 433
- American Society of Biological Chemists, C 47, 432
- American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics, N 467
- Aminen und Amiden, Mechanismus katalysierter Reaktionen von Formaldehyd mit –, V 179
- Amingemischen, Zur quantitativen Analyse von – mittels Dünnschichtchromatographie, 585; V 594
- Amperometric Titrations, B 571
- AMSTUTZ E. V 569
- Analyse von Amingemischen mittels Dünnschichtchromatographie, Zur quantitativen –, 585; V 594
- Analysen, Fehler bei chemischen –, B 444
- Analyse, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen –, 6. Band, Teil A: Enzyme, B 445
- Analyse, Handbuch der Spuren- –, B 444
- Analyse insektizider Carbamate, Gaschromatographische –, 501
- Analysen, Metallurgische –, B 403
- Analyse von Reaktivfärbungen auf Cellulosefasern, Die –, 286
- analyse du Strontium-90 dans les os; Méthode radiochimique d' –, en présence de contaminants radioactifs, 43
- Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie, Qualitative –, 77

- Analyse; Wissenschaftliche Informations-tagungen über fluorometrische -, in Oberkochen, N 89
- Analysenverfahren; 1. Internationale Konferenz über thermische -, in Aberdeen, 6. bis 9. September 1965, N 88
- Analysis, Organic Functional Group - by Micro and Semimicro Methods, B 403
- Analytical Chemistry, Handbook of -, B 404
- Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum, B 444
- Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, Vol. IV, B 94
- Analytik, Methoden der organisch-chemischen -, V 544
- Analytikertagung in Lindau, 13. bis 16. April 1966, N 506, 593
- analytique; Mises au point de chimie - organique, pharmaceutique et bromatologique, douzième série, B 95; treizième série, B 404
- analytische und angewandte Chemie; Schweizerische Gesellschaft für -, M 51
- 77. Jahresversammlung in Zermatt, 3./4. September 1965, V 544
- anilino-vinylisches hétérocycliques, Action des diazoiques sur certains composés -, 218
- Animals and Man, Steroidal Activity in Experimental -, B 515
- anionoider Umlagerungen, Über den Mechanismus -, V 178
- Anlagen und Laboratorien, Aspekte der Sicherheit bei der Planung chemischer -, 555; M 49
- Anorganische Chemie, Chemisches Praktikum, Organische Chemie, B 95
- Anstrichprobleme; Forschungszentrum für -, in Codogno (Italien), N 171
- 9,10-Anthrachinon, Zur Einführung von Heteroatomen in die α -Stellungen von - durch Diels-Alder-Synthese, 235
- Anthrachinonderivat, Die Quantenausbeute der Photoreduktion von - mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand, 333
- Anthrachinon-Reihe, Über Küpenfarbstoffe der Aza-, 228
- Antibiotika für die Euterbehandlung, Die Färbung der -, V 544
- Antibiotika in Futtermitteln, Über Nachweis und Bestimmung von -, V 544
- Antibiotikums Sugordomycin (Coumermycin), Struktur und Synthese eines neuen -, V 597
- Anticholinesterase Agents, Cholinesterases and -, B 441
- Äpfeln, Versuche zur Isolierung eines Proanthocyanidins aus -, V 547
- Apotheker, Fortbildungskurse für -, in Zürich, 1965/1966, N 170, 542
- Apothekerverein, 125 Jahre Aargauischer -, C 396; V 400
- Application of Wave Mechanical Methods, The - to the Study of Molecular Properties, B 601
- Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, B 94
- Arbeitsschutzausstellung «Mensch und Arbeit», 2. April 1965, N 132
- Arbeitsweise einer Sicherheitsorganisation im Chemiebetrieb, Aufbau und -, 551; M 49
- argent, «Courbe caractéristique» d'un macrocristal de bromure d' -, 459
- ARIGONI D. N 593
- aromatische Bindungszustand, Der -, M 593
- aromatischer Charakter, Reaktivität und - sechsgliedriger Stickstoffheterozyklen, V 434
- aromatischer Dinitroverbindungen, Partielle katalytische Hydrazinreduktion -, 462
- aromatischer Verbindungen, Konzentrationsumschläge der Fluoreszenz -, V 52
- Aromatizität nichtbenzoider zyklisch konjugierter Verbindungen, Über die -, M 593
- Aromatizität, Zur Wandlung des Begriffs der -, 407
- Arzneimittel-Forschung, Fortschritte der -, Band 8, B 550
- Arzneimittelkommission, Eidgenössische -, C 567
- Arzneimittelprüfung, N 170
- Arzneimittelwirkung, Der Einfluß der Arzneiform auf die -, C 396; V 400
- Arzneipflanzenforschung, Deutsche Gesellschaft für -, N 132
- ASCA (Automatic Subject Citation Alert), N 433
- Asphalts; Bituminous Materials: -, Tars, and Pitches, Vol. 1, B 96
- Association suisse pour l'essai des matériaux, V 173
- Astra Fett- und Ölwerk AG, Steffisburg, N 397
- Asymmetrische Synthese von deuterierten primären Alkoholen durch Hydroborierung, V 595
- Äthanolaminen, Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von -, V 595
- Äthern, Über die Herstellung stabiler Kolloide von Übergangsmetallen in -, 46
- Äthylen-Propylen-Kautschuk, Produktionsanlage für -, N 171
- Atlas Chemical Industries, Inc., Wilmington (USA), N 543
- Atlas Europol S.p.A., Ternate (Italien), N 543
- Atmosphäre, Verunreinigung der - durch die Abgase der Motorfahrzeuge, N 466
- Atomausstellung, Eine französische -, in Basel, 7. bis 11. Oktober 1965, N 131
- Atombombe, C 505
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für -, 1; N 131, 433, 506, 568
- Atomenergieagentur, Europäische -, N 170, 568
- Atomenergie-Agentur, Internationale -, N 170
- Atomenergie-Organisation, Internationale -, N 48
- Atomforum, Europäisches -, N 49
- Atomgemeinschaft, Europäische -, N 433
- Atomistique et liaison chimique, B 357
- Aufbau und Arbeitsweise einer Sicherheitsorganisation im Chemiebetrieb, 551; M 49
- Aufgabensammlung, Stöchiometrische -, B 443
- Aufhellern in Kunststoffen, Effekte und Echtheiten von optischen -, 382
- Aufmachen der Rohware für den Ausrüster, Über das -, V 510
- Aufnahme von Sorptionsisothermen, Die Verwendung und -, V 544
- Ausbildung des Nachwuchses an den schweizerischen Hochschulen, V 474
- Ausrüstung von elastomeren Fasern, V 54
- austénite résiduelle dans les aciers cimentés, L' -, V 173
- Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science, N 434
- Autohesion and Adhesion of High Polymers, B 59
- Automation chemischer Verfahren, Arbeitsgruppe -, N 467
- Automatischer Literatursuchdienst, N 433
- Autoxydation, Zur Kinetik der - von Diäthylentriamin-Kobalt (II)-Ionen in wäßriger Lösung, 463
- Autoxydation, Der Primärschritt der -, 158
- Auxochrome, Der Verteilungssatz der -, 339
- Aza-Anthrachinon-Reihe, Über Küpenfarbstoffe der -, 228
- Azine, Addition von Malenimiden an -, 393
- Aziridincarbonsäureester, V 596
- Azoic Coupling Components and Azoic Dyes, Structures of -, 213
- Azoverbindungen, 4. Mitteilung über Assoziation von -, 224

B

- BACHMANN E. C 397
- Bäderbau und Bäderbetrieb, Neue Wege im -, V 353
- Badewasser, Die Aufbereitung von -, V 354
- Badewasser, Die hygienischen Anforderungen an -, V 354
- BAEKELAND L. H. B 550
- Bailey's Industrial Oil and Fat Products, B 444
- BALTENBERGER W. C 432

- Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuum-
technik und Dünne Schichten, Balzers
(Fürstentum Liechtenstein), 98
– Abteilung für Korpuskularstrahlgeräte,
V 398
- BARGETZI J. P. N 48
- BASF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein), 100 Jahre –,
C 593; N 568
- Basler Chemische Gesellschaft, N 48, 88,
170, 351, 397, 542, 568, 593; V 91, 135,
399, 434, 436, 508
- Battelle Memorial Institute, Genève, C 432,
466; N 48, 568; V 398
- BATZER H. M 50
- BAUDET P. N 170
- Bayer AG, Leverkusen; Farbenfabriken –,
V 89
- Adolf-von-Bayer-Denk Münze, C 592
- Bayerische Biologische Versuchsanstalt,
München, N 170, 542
- BEBIÉ H. C 48
- Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung
wissenschaftlicher Forschung, C 592
- BP Benzin & Petroleum AG, Zürich,
V 510
- Benzo(c)phenanthrenreihe, Ein zyklischer
Kohlenwasserstoff der –, 45
- Benzolformel, KEKULÉ und die –, M 593
- Benzopyrazolen und Pyrazolen, Photoiso-
merisierung von –, V 596
- Berechnung der Absorptionsspektren von
all-trans-Polyenen mittels eines «Mole-
cules in Molecules»-Modelles, 302
- Berechnung der Absorptionsspektren eines
Phthalocyanins in verschiedenen Pro-
tonierungsstufen und eines Tetrabenz-
porphins, 322
- BERNAUER K. C 567
- Berner Chemische Gesellschaft, N 48, 88,
351, 397, 542, 568; V 134, 174, 176, 439
- BERTHELOT, La vie de –, B 97
- Bestimmung von Antibiotika in Futtermit-
teln, Über Nachweis und –, V 544
- Bestimmungsmöglichkeiten, Kunststoff –,
B 478
- Bestrahlung an Polymeren, Die durch – er-
reichbaren Effekte, 34
- Betriebsmessung von Stoffwerten, Fachta-
gung in Köln, 2. und 3. Juni 1965, N 351
- BETTEX-GALLAND M. C 169
- BIER G. N 48
- BIGA, N 132, 466
- Binding and Structure, Chemical –, B 356
- Bindungssystemen, Neuartige Polyene mit
zyklischen gekreuzt-konjugierten –,
V 352
- Bindungszustand, Der aromatische –,
M 593
- Biochemie der Lysozyme, Chemie und –,
V 176
- Biochemie und Physiologie der Terpene und
Terpenoide, N 132
- Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für
–, M 51
- Biochemisches Taschenbuch, B 138
- Biological Chemists, American Society of –,
C 47
- Biological Membranes, Structure and Func-
tion in –, Vol. I, B 403; Vol. II, B 481
- biologique, L'étude au microscope électro-
nique de macromolécules d'importance –,
V 398
- Biologische Bundesanstalt für Land- und
Forstwirtschaft, Institut für Pflanzen-
schuttmittelforschung, Berlin-Dahlem,
131, 428, 503
- Biology; Molecular Orbitals in Chemistry,
Physics and –, B 184
- Biopolymeren, Kinetik der Strukturum-
wandlungen von – in Lösung, V 91
- Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Ace-
togenins, The –, B 356
- Bisdien-Additionsprodukte als Härtungs-
mittel für Epoxidharze, Neue –, 120
- Bituminous Materials: Asphalts, Tars, and
Pitches, Vol. 1, B 96
- Bleiberatungskomitee, Europäisches –,
N 397
- Blei-Kongreß; 2. Internationaler –, in Arn-
hem, 4. bis 7. Oktober 1965, N 397
- Bodenstein-Medaille 1965, C 466
- BÖHLEN B. C 351
- BOLLMANN W. N 48
- Bond, Magnetism and the Chemical –,
B 516
- Boranes; Boron, Metallo-Boron Compounds
and –, B 139
- BORN M. N 397
- Boron Chemistry, Progress in –, Vol. 1,
B 139
- Boron, Metallo-Boron Compounds and
Boranes, B 139
- Bracco Industria Chimica, Laboratori di
Ricerca, Milano, 462
- BRAGG W. L. N 397
- BRANDENBERGER E. M 268; V 569
- BRANDENBERGER H. J. C 48
- Brandschutzausstellung, Schweizerische –,
in Spreitenbach bei Zürich, 16. bis 23.
Juni 1965, N 351
- Brennstoffelemente, B 601
- BRINER E. C 432, 465
- Brom-decahydroisochinolin, Die multiple
Isomerisierung von –, V 595
- 5-Brom- β -jonon-Derivaten, Alkali-induzier-
te Elimination von HBr in –, 538
- bromure d'argent, «Courbe caractéristique»
d'un macrocristal de –, 459
- Brown, Boveri & Cie., Baden, C 505
- BRUNISHOLZ G. C 87, 567
- Bücher, Weitere eingegangene –, 59, 98,
140, 186, 358, 405, 446, 482, 517, 550,
573, 601
- Bücherbesprechungen, B 58, 94, 138, 181,
356, 402, 441, 477, 514, 549, 571, 601
- Bücherrezensenten:
- AEBI F. 181
- AEBI H. 445, 515
- AMMANN H. 138
- ANDEREGG G. 138, 183, 478
- ARM H. 185
- BECK D. 185, 573
- BERNHARD K. 58, 479, 572
- BICHSEL H. 59
- BLOM A. V. 184
- BOISSONNAS C. G. 357
- BRANDENBERGER H. 514
- BROCHON R. 95, 404
- BRÜGGER H. 445
- BUSER H. 550
- CHERBULIEZ E. 402, 403
- CURTIS H. C. 481
- ELIAS H.-G. 59, 572
- FALLAB S. 184, 442, 516
- FLÜCKIGER E. 517
- FREI A. M. 571
- GÄUMANN A. 97
- GERSON F. 184
- GISIGER L. 94
- GRAUER R. 444
- GRÜN F. 185
- GUYER A. jun. 516
- GUYER P. 573
- HAHN H. P. v. 482
- HEILBRONNER E. 356
- HERRMANN R. 185
- HOFMANN A. 482
- HOPFF H. 96, 182, 185, 405, 444, 478, 480,
517, 571
- HÜMBELIN R. 59
- HUBER K. 183, 358
- IBL N. 479
- JANJIC D. 59
- JAUNIN R. 97
- JEGER O. 183
- JØRGENSEN C. K. 572
- KEESE R. 402
- KRIEGER A. 183
- KUMMER H. 571
- LANDOLT D. 601
- LERCH P. 95, 478, 516
- LOUIS R. 58
- MARXER A. 59, 98, 443, 479, 550, 572
- MOLL H. 480
- MONNIER D. 95, 97
- MÜLLER J. M. 357
- NIGGLI E. 479
- NITSCHMANN H. 357
- NOWACKI W. 59, 403, 404
- PRIMAS H. 601
- RELLSTAB M. 95
- REY E. 184, 405, 443, 550
- RICHTERICH R. 549
- RICKLI E. E. 139, 445
- RINDLISBACHER P. 140
- SAHLI M. 182, 403
- SCHALTEGGER H. 517, 573
- SCHATZMANN H. J. 442, 444, 445

- SCHINDLER P. 404, 443
 SCHINDLER R. 182
 SCHLUNKE H.-P. 443
 SCHNEIDER W. 139, 140, 515, 516
 SCHÜRCH A. 443
 SÉCHAUD JANINE, 573
 SIMON W. 96, 357, 358
 STAMM O. 95
 STOCKER E. 356
 STÜRZINGER-BAILLIF E. 442
 TAMM C. 138, 182, 356, 480, 481
 TAVEL P. v. 404, 601
 THÜRKAUF M. 97, 515
 URECH P. 59, 403
 WEGMANN L. 94
 WEHRLI H. 442, 514
 WESTEN H. H. 94
 ZÄHLER P. 403, 481
 ZEHENDER F. 185
 ZEISS H. H. 357
 ZOLLINGER H. 58, 185, 186, 404, 445
 ZSCHOKKE H. 405
- BÜCHI J. N 170, 542
 Max-Buchner-Forschungsstiftung, C 47;
 N 506
 Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem, 426
 Bunsen-Medaille, C 466
 BURRI W. M 172
 BUSER THERESE, M 51, 172
 tert-Butyl Hypochlorite; Photochlorinations by Means of -: Photochlorinations of Isomeric Dichlorotoluenes, 391
- C**
- CARLISCH A. C 87
 calcium, Etude de la structure de phosphates basiques de - par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique, V 598
 C-Calebassinin; Die Struktur eines neuartigen Indolalkaloides: -, V 594
 CALIN M. N 170
 CALVIN M. C 87
 Cancer Research, Advances in -, Vol. 8, B 182
 Carbamate; Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen, 4. Mitteilung: -, 426
 Carbamate, Gaschromatographische Analyse insektizider -, 501
 Carbaniono-Chemie, Über reaktive Zwischenprodukte der -, V 53
 Carbene Chemistry, B 402
 Carbohydrate Chemistry; Methods in -, Vol. 7: General Polysaccharides, B 445
 Carbon Compounds, Rodd's Chemistry of -, N 434
 Carbon, Proton Transfer to -, V 508
 carboxypeptidase A; Structure, spécificité et hypothèses sur le mécanisme d'action d'un enzyme protéolytique, la -, V 173
 CARNAL H. C 48
 Carotine, Physikalische Eigenschaften der -, 294
 Carotinoid-Reihe, Synthesen in der -, 294
 Carus-Medaille der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, C 592
 CASTAN P. M 172
 Catalysis, Advances in - and Related Subjects, Vol. 15, B 573
 Catalysts for Making Polyurethane Foams, Organolead Compounds as Potential -, 126
 CEBEDEAU, N 170
 CELIO N. C 397
 Cellulose, The Early Work on Reactive Dyes for -, 261
 Cellulosefasern, Die Analyse von Reaktivfärbungen auf -, 286
 Centre Belge d'Etude de la Corrosion, N 88
 Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, V 176
 Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg, N 170
 CERN, Meyrin-Genève, C 432
 Chalkogenide, Über die Einlagerung von unedlen Metallen in Graphit sowie in Metall- - vom Typ MeX₂, 489
 CHANDRASEKHARAN K. C 466
 Chelat-4-Ringes, Die Öffnung des - vom Tetrammincarbonato-Kobalt(III)-Ion, 166; V 177
 Chelating Agents and Metal Chelates, B 140
 Chem Systems Inc., New York, N 132
 Chemical Analysis, Band 18, B 515
 Chemical Binding and Structure, B 356
 Chemical Communications, N 49
 Chemical Nomenclature, An Introduction to -, B 94
 Chemical & Petroleum Engineering Exhibition; International -, in London, 15. bis 24. Juni 1965, N 170
 Chemical Physics, Advances in -, Vol. VIII, B 601
 Chemical Reactions of Polymers, B 480
 Chemical Society (London), N 593
 Chemical Technology, Encyclopedia of - (KIRK-OTHMER), Vol. 4, B 96; Vol. 5, B 443; Vol. 6, B 571
 Chemical Toxicology, Progress in -, Vol. 2, B 514
 Chemie, Weinheim; Verlag -, N 132
 Chemie und Biochemie der Lysozyme, V 176
 Chemie der Naturstoffe; Internationales Symposium über die -, in Stockholm, 26. Juni bis 2. Juli 1966, N 542
 Chemiebetrieb, Aufbau und Arbeitsweise einer Sicherheitsorganisation im -, 551; M 49
 Chemie-Dissertationen 1964, 428
 Chemiefasertagung; IV. Internationale -, in Dornbirn, 14. und 15. Juli 1965, N 352
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, N 351, 467, 506, 543
 Chemiker, Gesellschaft Deutscher -, B 184; C 432; N 48, 397, 506, 593
 Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter -, V 439
 Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, C 396; N 467, 543; V 54
 chemische Analyse, Die -, Band 45, B 516
 chemischer Anlagen und Laboratorien, Aspekte der Sicherheit bei der Planung -, 555; M 49
 Chemische Elementarprozesse, N 352
 Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
 Chemische Gesellschaft der DDR, C 47
 Chemische Gesellschaft Zürich, N 48, 88, 351, 397, 542, 568, 593; V 52, 89, 135, 468
 chemische Industrie, Schweizerische -, 57, 92, 137, 180, 354, 401, 440, 476, 513, 548, 570, 599; M 51; V 474
 chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für -, 58, 93, 137, 181, 355, 402, 441, 477, 514, 549, 571, 600; V 474
 chemischen Industrie; Sicherheit in der -, Wintertagung in Basel, 6. Februar 1965, 519, 521, 551, 555, 561; M 49
 chemischen Industrie, Einige typische Unfälle aus der - und ihre Lehren daraus, 561; M 49
 chemisch-pharmazeutischen Industrie, Sicherheit in der -, 521; M 49
 Chemisches Rechnen für Laboranten, B 140
 Chemische Rundschau, M 50
 chemischen Technik, Elektronische Rechanlagen in der -, N 397
 Chemische Technik, Europäisches Treffen für -, M 50; N 506
 Chemische Werke Albert AG, Wiesbaden-Biebrich, 150
 Chemische Werke Witten, 154
 Chemistry of Alkenes, The -, B 443
 Chemistry and Beyond, B 405
 Chemistry of Carbon Compounds, Rodd's -, N 434
 Chemistry of Heterocyclic Compounds; The -, Vol. 14, Part 4, B 59; Vol. 19, B 97
 Chemistry, Physical -, B 97
 Chemistry, Physical Organic -, B 58
 Chemistry and Physics of Polycarbonates, B 185
 Chemstrand Research Center, Inc., Durham (North Carolina), 447
 CHEN NING YANG, N 397
 chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique; Mises au point de -, douzième série, B 95; treizième série, B 404
 Chimie Minérale, Nouveau Traité de -, tome XX, troisième fascicule: Alliages Métalliques, B 404

- chimie nucléaire, Introduction à la physique et à la -, B 478
- Chimie physique, Tome I: Atomistique et liaison chimique, B 357
- chimie physique, Manipulations de -, B 58
- Chinolinrotfarbstoffe, Die Tautomerie der -, 325
- Chinoxalins; Beiträge zur Chemie des -: Chinoxalone und Tetrahydrochinoxaline, 587; V 594
- Chinoxalone und Tetrahydrochinoxaline, 587; V 594
- Cholinesterases and Anticholinesterase Agents, B 441
- Chrom- und Kobaltkomplexfarbstoffen, Die Bedeutung sterischer Fragen bei -, V 436
- Chromatographie, Beitrag zur Dünnschicht- heterozyklischer Stickstoffverbindungen, 426
- Chromatographie; Journées Internationales de la Séparation Immédiate et de la -, in Athen, 19. bis 25. September 1965, N 88
- Chromatographie, Qualitative Analyse von Weichmachern mittels Dünnschicht-, 77
- Chromatographie, Zur quantitativen Analyse von Amingemischen mittels Dünnschicht-, 585; V 594
- chromatographische Analyse, Gas- - insektizider Carbamate, 501
- chromatographisches Verhalten, Dünnschicht- - herbizidwirksamer Verbindungen, 128
- Chromatography, Gas Analysis by Gas -, B 95
- Chronik, C 47, 87, 131, 169, 351, 396, 432, 465, 505, 541, 567, 592; M 51
- Ciba AG, Basel, 60, 120, 141, 166, 188, 235, 333, 359, 382, 406, 446, 518, 551, 573, 602; C 169; M 49, 51; N 171, 568; V 54, 178, 509
- Farbstoffe und Musterkarten, 60, 141, 186, 406, 446, 518, 573, 602
- Kunststoffabteilung, Wissenschaftliche Laboratorien, 120, 359, 382
- Zentrale für Applikationstechnik, 333
- Ciba Photochimie S.A., Fribourg, 462; N 351, 397; V 470
- Circulardichroismus; Kurse über Optische Rotationsdispersion und -, in Bonn, 24. September bis 1. Oktober 1965, N 397
- CITCE, 16. Tagung des -, in Budapest, 5. bis 10. September 1965, N 88
- Claisen-Umlagerung, Über die Geometrie des Übergangszustandes der -, V 177
- Classic of Science, Vol. 2: The Discovery of Radioactivity and Transmutation, B 442
- Clinical Chemistry, Advances in -, Vol. 7, B 445
- Clinical Chemistry, Standard Methods of -, Vol. 5, B 549
- Cobenam S.A. (Belgien), N 543
- COCKROFT J. D. N 397
- Coenzymes, Vitamins and -, B 58
- Collagen, The Chemistry and Reactivity of -, B 356
- Collège de France, Paris, Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, N 48, 88
- Colorants naturels, Les - et de synthèse à l'usage pharmaceutique et alimentaire, B 404
- Complexes, Stability Constants of Metal-Ion -, B 477
- Complexing Reagents, Organic -, B 515
- Conference on Plutonium; International -, in London, 22. bis 26. November 1965, N 542
- Congress on Metallic Corrosion; III. International -, in Moskau, 16. bis 25. Mai 1966, N 506
- Conservatoire des Arts et Métiers, Paris, 218
- Consolidated Electrodynamics Corp., Bonn-Ippendorf, N 49
- Constants of Metal-Ion Complexes, Stability -, B 477
- constitution des complexes de fer de dérivés o-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique, Sur la -, 254; Erratum 482
- Contribution à l'étude du système de solubilité $K^+-NH_4^+-CrO_4^{2-}-SO_4^{2-}-H_2O$, V 598
- Coordination Chemistry, Essays in -, B 443
- COPE A. C. C 396
- copper zinc arsenosulfosalt; Nowackiite, a new - from Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis), 500
- Corrinkomplexen; Rac.-di-2-pyrrolidonyl-(5,5'), ein Zwischenprodukt zur Synthese von -, 566
- Corrosion; III. International Congress on Metallic -, in Moskau, 16. bis 25. Mai 1966, V 597
- Coumermycin; Struktur und Synthese eines neuen Antibiotikums Sugormycin (-), V 597
- «Courbe caractéristique» d'un macrocristal de bromure d'argent, 459
- CRASEMANN E. C 432
- cristallisation, Solution graphique de problèmes de - simples, 84
- cristaux d'iodures alcalins, Détermination de traces de manganèse dans les -, V 438
- Crystal Chemistry, An Introduction to -, B 59
- Crystal Structures, Vol. 2, B 404
- Crystalline Olefin Polymers, Part 1, B 478
- Crystallography, The Precession Method in X-Ray -, B 403
- Cu-Si, Remarques sur la phase η du diagramme -, V 468
- Cyanamid European Research Institute, Cologne/Genève, V 178
- Cyclisation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique (3,6) en *trans*-quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique (9,10), 242
- Cyclooctatetraen, B 516
- D**
- DAHN H. N 542
- DÄTWYLER A. C 542
- Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke, Altdorf, C 542
- DAUBEN H. N 351, 397
- DAUBEN H. J. N 351
- Davy-Medaille, C 87
- DDT-Wirkstoff, C 568
- DEBYE P. W. N 397
- Peter Debye Award für physikalische Chemie der American Chemical Society, C 432
- Decarbonylierung, Zur photochemischen - von Aldehyden in Lösung, 575; V 594
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.), N 89, 351, 352, 467, 506, 542
- Erfahrungsaustausch, N 506
- Institut, N 352, 506, 542
- Jahrestagung 1965, in Frankfurt am Main, 24. und 25. April, N 351
- Monographien; Neue -, Bände 51 und 52, N 132; Band 53, N 397; Band 54, N 467; Band 55, N 434
- Preis 1963, C 47
- Werkstofftabellen: Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, 2. Lieferung, B 181
- DE MINOR L. C 351
- DESBAUMES P. C 592
- DESHUSSES J. C 592
- DESNUELLE P. N 593
- Detergentien im Wasser, Tagung in Lüttich, 31. Mai 1965, N 170
- Détermination de traces de manganèse dans les cristaux d'iodures alcalins, V 438
- Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, C 351, 592
- Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Organische Chemie, C 47
- Deutsche Bunsengesellschaft, N 49
- Hauptversammlung in Innsbruck, 27. bis 30. Mai 1965, C 466
- Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, B 184; C 432; N 48, 397, 506, 593
- Deutsche Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung, N 132
- Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, N 467
- Deutsche Gesellschaft für Photographie, N 543
- Deutscher Ingenieurtag 1966, in Berlin, 16. bis 18. Mai, N 568
- Deutsche Kautschuk-Gesellschaft, N 132, 170

XIV

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt, 77; V 437
 Deutsches Museum in München, N 170
 Diäthylentriamin-Kobalt(II)-Ionen, Zur Kinetik der Autoxydation von – in wäßriger Lösung, 463
 diazoïques, Action des – sur certains composés anilino-vinylques hétérocycliques, 218
 diazométhane; Une nouvelle réaction du –: La transformation de la fonction N-phényl-thiocarbonyle en fonction isocyanate, V 438
 Dichlorotoluenes; Photochlorinations by Means of *tert*-Butyl Hypochlorite: Photochlorinations of Isomeric –, 391
 Dichtegradientenzentrifugierung synthetischer Hochpolymerer, 447
 Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern, Struktur und Eigenschaften von –, 150
 DIEHL P. C 567
 Dienonen der Steroidreihe und ihrer Photoisomeren, Die lichtinduzierten Umlagerungen von gekreuzt konjugierten –, V 134
 DIESBACH, Le professeur HENRI DE –, 191
 DIESBACH, Die wissenschaftlichen Arbeiten von HENRI DE –, 194
 Diesel-Medaille, C 48, 87
 Dimerisation, Zur Photo- – des Stilbens, 536
 diméthylsulfoxyde; Réactions du phényl-3-chlorométhyl-5-oxadiazole-1,2,4 dans le –, V 596
 Dinitroverbindungen, Partielle katalytische Hydrazinreduktion aromatischer –, 462
 diplomierter Chemiker, Vereinigung – schweizerischer Techniken, V 439
 Discovery of Radioactivity and Transmutation, The –, B 442
 Dispersion, Paint Flow and Pigment –, B 356
 Dissertationen, Chemie- – 1964, 428
 Diuretics: Chemistry and Pharmacology, B 481
 Dokumentation der Korrosionsliteratur, N 89
 Donau-Pharmazie GmbH, Wissenschaftliches Forschungslaboratorium, Linz/Donau, 590
 DÖRR F. C 466
 Dosage non destructif du manganèse dans les fibres de nylon, V 546
 Dosage du fluor par activation aux neutrons thermiques, V 598
 Dosage de nanogrammes de manganèse par polarographie inverse, V 598
 Dosimetrie und Strahlenschutz, 12
 DREIDING A. C 592
 Drimaren-Z- und -ZF-Farbstoffe, 446
 Drug Research, B 481
 Drugs; Steroid –, II: Index of Biologically Active Steroids, B 182

DUBSKY J. V. C 169
 Dünnsschichtchromatographie heterozyklischer Stickstoffverbindungen, Beitrag zur –, 426
 Dünnsschichtchromatographie, Qualitative Analyse von Weichmachern mittels –, 77
 Dünnsschichtchromatographie, Zur quantitativen Analyse von Amingemischen mittels –, 585; V 594
 Dünnsschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen, 3. Mitteilung: Säuren, 128; 4. Mitteilung: Carbamate, 426
 E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA), N 171, 506
 Du Pont de Nemours International S.A., Genève, N 506; V 54, 55
 DUTLER H. N 568
 Dyes, The Early Work on Reactive – for Cellulose, 261
 Dyes, Phosphorus Containing Polymethine –, 315
 Dynamit Nobel, 100 Jahre –, C 432
 Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf/Köln, Wissenschaftliches Laboratorium, 116; N 48

E

eaux résiduaires, La précipitation des phosphates comme troisième stade d'épuration des –, 483
 Ecole Normale Supérieure, Paris, Laboratoire de Chimie, V 469
 Edelmetall-Analyse, Probierkunde und naßanalytische Verfahren, B 95
 EDTA Titrations, B 138
 EGGERS J. N 568, 593
 EHRHARDT G. C 48
 Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstädter-Preis 1964 (Anschlußpreis), C 351
 Ehrungen, C 47, 351, 396, 432, 567, 592
 Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, 432; V 547
 Eidgenössische Arzneimittelkommission, N 567
 Eidgenössische Fabrikinspektorate, N 132
 Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern, N 131
 Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, C 432, 466
 Eidgenössische Kommission für Luftthygiene, C 592; N 466
 Eidgenössische Kommission für Volksernährung, Lebensmittelgesetzgebung und Lebensmittelkontrolle, N 88
 Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), M 172, 432, 468; N 467, 542; V 511, 547, 569
 Eidgenössische Pulverfabrik Wimmis, C 592

Eidgenössische Technische Hochschule, 1, 18, 61, 70, 74, 77, 82, 99, 113, 116, 120, 126, 143, 150, 154, 158, 169, 228, 302, 359, 376, 382, 387, 430, 431, 432, 541, 567, 575, 584, 587; C 47, 48, 87, 351, 396, 432, 466, 505, 541, 567, 592, 593; N 48, 88, 170, 171, 351, 397, 433, 467, 542, 568, 593; V 55, 98, 134, 177, 179, 399, 437, 469, 470, 471, 511, 544, 547
 – Agrikulturchemisches Institut, 431
 – Chemie-Dissertationen 1964, 430
 – Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, 432; V 547
 – Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, 431
 – Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie, N 88
 – Institut für Tierernährung, 431
 – Laboratorium für anorganische Chemie, 169, 430; N 351; V 177
 – Laboratorium für Biochemie, 431; C 47
 – Laboratorium für organische Chemie, 302, 430, 541, 567, 575; N 568, 593; V 134, 594, 595, 596
 – Makromolekulares Kolloquium, N 48, 568, 593; 3. November 1964, V 55; 13. Mai 1965, V 437; 3. Juni 1965, V 470, 471
 – Pharmazeutisches Institut, 431
 – Photographisches Institut, 416; N 48, 88, 170, 351, 397, 542, 568, 593; V 55, 469, 470, 511
 Photographisches Kolloquium, 416; N 48, 88, 170, 351, 397, 542, 568, 593; V 55, 469, 470, 511
 – Physikalisch-Chemisches Laboratorium, 1, 18, 431; C 87; N 170; V 399
 – Projekt einer Forschungsanlage für Hochenergiephysik, N 171
 – Radioisotope in der industriellen Meßtechnik, Studentagung, 12. und 13. Oktober 1965, N 433
 – Technisch-Chemisches Laboratorium, 228, 430, 584, 587; N 568; V 179, 594, 595, 597
 Eidophor-Fernsehverfahren, C 432
 EIGEN M. N 351
 Einführung in die organische Chemie, B 572
 Einführungskurse in die Mikrophotographie, in Göttingen, Frühjahr 1966, N 132
 Einkohlenstoffeinheiten, Modelle und Modellreaktionen im Stoffwechsel der –, V 439
 Einlagerung von unedlen Metallen in Graphit sowie in Metallchalkogenide vom Typ MeX₂, Über die –, 489
 EINSTEIN A. N 397
 Eiweißarten, Einfache empfindliche Nachweismethode von fleischfremden tierischen –, V 547
 elastomeren Fasern, Ausrüstung von –, V 54

- Electron Microscopy, Fundamentals of Transmission -, B 94
- Electron Microscopy, Histological Techniques -, B 573
- Electronic Structure and Solvatochromism of some Phosphorus Containing Polymethine Dyes, 315
- électronique, Aspects modernes de l'instrumentation en microscopie -, V 398
- électronique, Etudes de la structure de phosphates basiques de calcium par la diffraction des rayons X et la microscopie -, V 598
- Elektrolyten und Elektrolyselösungen; Die Struktur von und die Transportvorgänge in -, 16. Tagung des CITCE, N 88
- Elektronen, Was sind -? V 399
- elektronenmikroskopischen Präparation lebender Gewebe und Zellen; Gefrierätzung, ein neues Verfahren der -, 98
- Elektronen-Transfermechanismen, Wasserstoff- und - bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, V 176
- Elektronische Rechenanlagen in der chemischen Technik, N 397
- Elementarprozesse, Chemische -, N 352
- Elettrografite Meridionale S.p.A., N 569
- β -Elimination and S_N2 Substitution, The Influence of the Nucleophile on Competing -, V 178
- Elliott-Automation, Hamburg, N 433
- EMCH F. C 505
- EMPA, M 172, 432, 468; N 467, 542; V 511, 547, 569
- Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 4, B 96; Vol. 5, B 443; Vol. 6, B 571
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, B 182; Vol. 2, B 517
- Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns -, 15. Band, B 138
- ENGELER A. V 569
- ENGELHARDT H. N 351
- J. Engelsmann AG, Ludwigshafen am Rhein, 358
- ENZ C. C 505
- enzymatischen Hydratisierung von Mesaconsäure, Über den sterischen Verlauf der -, V 595
- Enzyme, B 445
- enzyme protéolytique; Structure, spécificité et hypothèses sur le mécanisme d'action d'un -, la carboxypeptidase A, V 173
- Epoxidharze, Neue Bisdien-Additionsprodukte als Härtungsmittel für -, 120
- Epoxydharze, Über den Einfluß von Füllstoffen und Additiven auf die Eigenschaften gehärteter -, 359
- EPUL, C 505
- épuration, La précipitation des phosphates comme troisième stade d' - des eaux résiduaires, 483
- Equilibrium Thermodynamics, B 479
- Erdölkongreß; 7. Welt-, in Mexiko, April 1967, N 467
- Ernährung; Woche der -, Fachtagung in Basel, 17. bis 22. Nov. 1965, N 433, 468
- Ernährungsforschung, Schweizerische Gesellschaft für -, C 396; N 88
- Errata, 482, 574, 602
- ESCHENMOSER A. C 432
- essai des matériaux, Association suisse pour l' -, V 173
- Essays in Coordination Chemistry, B 443
- Esso Research & Engineering Co., C 432
- esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique(3,6) en trans-quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazinedicarboxylique(9,10); Cyclisation des -, 242
2. Euchem-Konferenz über Stereochemie, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 8. bis 14. Mai 1966, N 593
- Arnold-Eucken-Preis der Verfahrens-Ingenieure, C 567
- EULER-CHELPIN H. v. C 48
- Euratom, N 170, 568
- Europäische Atomgemeinschaft, N 433
- Europäisches Bleiberatungskomitee, C 397
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, N 351, 467, 506, 543
- Europäische Föderation Korrosion, N 88, 352, 467, 506
- Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe, N 433
8. Europäischer Kongreß für Molekularspektroskopie, in Kopenhagen, 14. bis 20. August 1965, N 88, 433
- Europäischer Röntgenanalysendienst, N 433
- Europäisches Symposium über Fortschritte bei Tracer-Methoden, in Zürich, 25. und 26. März 1965, N 131
2. Europäisches Symposium über die Korrosionsinhibitoren, in Ferrara, 24. bis 26. September 1965, N 352
- Europäisches Treffen für Chemische Technik, M 50; N 506
- European Nuclear Energy Agency, N 170
- Europlastica (Europäische Kunststoffmesse), in Gent, 21. bis 31. Oktober 1965, N 466
- Euterbehandlung, Die Färbung der Antibiotika für die -, V 544
- Experimental Biology and Medical Science, Australian Journal of -, N 434
- Experimental, Steroidal Activity in - Animals and Man, B 515
- F
- Fabrikinspektorate, Eidgenössische -, N 132
- Fachmesse und Fachtagungen für Gemeinschaftsverpflegung; Internationale -, in Basel, 17. bis 22. November 1965, N 433, 568
- Faculté des Sciences, Paris, Laboratoire de Chimie biologique, V 176
- FALLAB S. N 48
- FAO, N 170
- Farbenausreibmaschine JEL 25/53, 358
- Farbenchemie, 3. Internationales Symposium über -, 1967, M 172
- Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von -, N 543; V 54, 509
- Farbstoffe der Aza-Anthrachinon-Reihe, Über Küpen-, 228
- Farbstoffen, Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Reaktiv- und deren Verhalten in der Foulardfärberei, 271
- Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 60, 141, 186, 358, 406, 446, 482, 518, 573, 602
- Farbstoffe; Photochemie der -, IV, 333
- Farbstoffe mit quasiaromatischen Systemen, V 52
- Farbstoffen, Die Bedeutung sterischer Fragen bei Chrom- und Kobaltkomplex-, V 436
- Farbstoffe, Die Tautomerie der Chinolinrot-, 325
- Farbstoffen, Untersuchungen über die Wasserstoffbrücke in o-Hydroxyazo-, 224
- Farbstoffsensibilisatoren, 416
- Färbung der Antibiotika für die Euterbehandlung, Die -, V 544
- Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst, C 48; N 171, 542
- Fasern, Ausrüstung von elastomeren -, V 54
- Fasern, Synthetische -, B 183
- Fats and Other Lipids, Progress in the Chemistry of -, Vol. 7, B 572
- Fat Products, Bailey's Industrial Oil and -, B 444
- FAVA A. N 48, 88
- Favorsky, Les transpositions - d'acétylcyclanes α -halogénés, V 507; Erratum 574
- FECHOTTE P. C 87
- Fehler bei chemischen Analysen, B 444
- Feldmühle AG, Werk Wesseling, 376
- Fellner & Ziegler, Frankfurt am Main, N 132
- fer, Sur la constitution des complexes de - de dérivés o-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique, 254; Erratum 482
- Ferienkurse über Theoretische Chemie; Internationale -, in Konstanz, 6. bis 24. September 1965, N 352
- FEYNMAN R. C 567
- fibres de nylon, Dosage non destructif du manganèse dans les -, V 546
- Adolf-Fick-Preis, C 351
- Film in Industrie und Technik; 1. Internationaler Kongreß für Photographie und -, in Köln, 1. bis 9. Oktober 1966, N 543
- Film, Der Rotargo-, V 469
- Find Out in Chemistry, How to -, B 405

- FIRMENICH A. C 432
 Firmenich & Cie, La Plaine-Genève, C 432
 FISCHER W. 131, 428, 503
 FLATT R. C 87
 FLÜCK H. N 170
 fluor, Dosage du – par activation aux neutrons thermiques, V 598
 Fluoreszenz aromatischer Verbindungen, Konzentrationsumschläge der –, V 52
 Fluoreszenzlöschung von Stilben, 535
 fluorometrische Analyse; Wissenschaftliche Informationstagungen über –, in Oberkochen, N 89
 Foams, Organolead Compounds as Potential Catalysts for Making Polyurethane –, 126
 Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische –, N 351, 467, 506, 543
 Föderation Korrosion, Europäische –, N 88, 352, 467, 506
 Food Additives; Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and –, Vol. IV, B 94
 Foratom-Kongreß, in Frankfurt am Main, 29. September bis 1. Oktober 1965, N 49
 Form, Der Einfluß der Arznei- – auf die Arzneimittelwirkung, C 396; V 400
 FORM W. C 169
 Formaldehyd, Mechanismus katalysierter Reaktionen von – mit Aminen und Amiden, V 179
 Forschung und Ausbildung des Nachwuchses an den schweizerischen Hochschulen, V 474
 Forschung und Industrie, Strahlungsquellen für –, 4
 Forschungsanlage für Hochenergiephysik an der ETH, in Villigen AG, N 171
 Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart, V 55
 Forschungszentrum für Anstrichprobleme, in Codogno (Italien), N 171
 Fortbildungskurse für Apotheker, in Zürich, 1956/1966, N 170, 542
 Fortschritte der Arzneimittel-Forschung, Band 8, B 550
 Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXII, B 480
 Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 9: Stofftransporte durch Membranen, B 185
 Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 6, B 516
 Foulardfärberei, Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen und deren Verhalten in der –, 271
 Fracture Processes in Polymeric Solids, B 405
 Fragmentierungsreaktion, Mechanismus und Stereochemie der –, V 178
 Française des Matières Colorants S.A., Laboratoire Central de Recherches, Saint-Denis, 254
 FRANCKE W. N 568, 593
 Franklin Institute, N 467
 Fremdstoffe in Nahrungsmitteln, N 88
 Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 3: Acylation and Related Reactions, Part I and II, B 186
 FRIESER H. N 542, 568
 FRITZ-NIGGLI HEDI, C 351
 FRÖHLICHER A. C 169, 351
 FUETER, V 474
 Function, Structure and – in Biological Membranes, Vol. I, B 403; Vol. II, B 481
 Functional Group Analysis, Organic – by Micro and Semimicro Methods, B 403
 Fundamentals of Transmission Electron Microscopy, B 94
 Füllstoffen, Über den Einfluß von – und Additiven auf die Eigenschaften gehärteter Epoxydharze, 359
 Füllstoffe in Kunstharzmassen als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlung, 376
 Füllstoffe und spezielle Zusätze, 359
 Futtermitteln, Über Nachweis und Bestimmung von Antibiotika in –, V 544
- G**
- GABOR D. N 542
 Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische –, N 467, 543
 John-Gambel-Kirkwood-Award, C 87
 Gas Analysis by Gas Chromatography, B 95
 Gaschromatographie, Grundlagen chromatographischer Trennverfahren unter besonderer Berücksichtigung der –, N 49
 Gaschromatographie, Über den Nachweis von Pestiziden durch Kombination von Zweikanal- – mit Spektrophotometrie, V 546
 Gaschromatographische Analyse insektizider Carbamate, 501
 GÄUMANN T. C 87
 Gefrierätzung, ein neues Verfahren der elektronenmikroskopischen Präparation lebender Gewebe und Zellen, 98
 J. R. Geigy AG, Basel, 188, 555; C 568; M 49, 51; N 170, 171; V 436
 – Farbstoffabteilung, 242
 Gelatin, The Macromolecular Chemistry of –, Vol. 5, B 356
 Gemeinschaftsverpflegung; Internationale Fachmesse und Fachtagungen für –, in Basel, 17. bis 22. November 1965, N 433, 568
 General Electric Laboratories, Schenectady, C 432
 General Polysaccharides, B 445
 Genève, Société chimique de –, 483; N 48, 88, 170, 351, 397, 568; V 173, 398, 438, 468
 Geometrie des Übergangszustandes der Claisen-Umlagerung, Über die –, V 177
 GERRENS, N 568
 Geschichte der Technik und Industrie, Beiträge zur –, N 506
 Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Schweizerische –, M 51
 – 77. Jahresversammlung in Zermatt, 3./4. September 1965, V 544
 Gesellschaft für Biochemie, Schweizerische –, M 51
 Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische –, 58, 93, 137, 181, 355, 402, 441, 477, 514, 549, 571, 600; M 51; V 474
 Gesellschaft deutscher Berg- und Hüttenleute, N 49
 Gesellschaft Deutscher Chemiker, B 184; C 432; N 48, 397, 506, 593
 Gesundheitsamt, Eidgenössisches –, Bern, N 131
 Gevaert-Agfa N.V., Mortsel-Antwerpen, Forschungslaboratorien, N 351; V 469
 Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und –, 432; V 547
 GFELLER C. C 351
 GILLIS J. P. C 592
 Glaskongreß; VII. Internationaler –, in Brüssel, 28. Juni bis 3. Juli 1965, N 170
 Gmelin-Beilstein-Denkmünze, C 592
 Gmelin-Institut für anorganische Chemie, B 184
 GOLD V. N 351
 GOLDSTEIN A. N 467
 GOSSE H.-A. N 433
 GRÄNACHER C. C 169
 Graphit, Über die Einlagerungen von unedlen Metallen in – sowie in Metallchalkogenide vom Typ MeX₂, 489
 GRAUL E. H. N 131
 GRAVES A. C. C 505
 GREGORY, C 432
 Grenzen der Übermikroskopie, B 94
 griechische Vasenmalerei, Die chemischen Grundlagen der –, V 135
 GROB E. M 172
 GROSS H. C 47
 GROSSENBACHER P. C 592
 Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques, N 88
 Grundlagen und Anwendungen der Strahlungschemie, 1
 Grundpraktikum; Organikum, Organisch-chemisches –, B 479
 Grundriß der Chemie und der Klinischen Chemie, Band I: Anorganische Chemie, Chemisches Praktikum, Organische Chemie, B 95
 GRUNDSCHÖBER, N 568
 GRÜNENFELDER P. C 131
 Guide des Sources Européennes d'Information Technique, N 89
 GUIGOZ L. C 592
 GÜNTHER W. A. N 48
 GUT G. C 567

- H**
- HABLÜTZEL E. M 50
- HBr, Alkali-induzierte Elimination von – in 5-Brom- β -jonon-Derivaten, 538
- HCl-Ionenpaares, Hydratationsenergie des –, 590; V 598
- HAERDI W. N 170
- HAFNER K. M 593
- Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik, C 592
- Robert-Haller-Medaille für Verdienste auf dem Gebiete der Praxis der Textilchemie, C 396
- Halogenid, Das System Übergangsmetall-Kolloid/organisches – als Initiator der Radikalpolymerisation, 47
- Hanbury-Memorial-Medaille, C 351
- Handbook of Analytical Chemistry, B 404
- Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 15. Band: Cholinesterases und Anticholinesterase Agents, B 441; 16. Band: Erzeugung von Krankheitszuständen durch das Experiment, 7. Teil: Zentralnervensystem, B 444; 14. Band, Teil 2: Adrenocortical Hormones, Part 2, B 445
- Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 6. Band, Teil A: Enzyme, B 445
- Handbuch der Spurenanalyse, B 444
- Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 60, 98, 141, 186, 358, 406, 446, 482, 518, 573, 602
- Hannover Messe, 25. April bis 4. Mai 1965, N 88
- HARDEGGER E. C 505; N 568, 593
- HARTMANN H. N 352
- Härtungsmittel für Epoxidharze, Neue Bisdien-Additionsprodukte als –, 120
- Harvard University of Cambridge Massachusetts (USA), C 567
- Heberlein & Co. AG, Wattwil, V 475
- Hefen, Die –, Band I: Die Hefen in der Wissenschaft; Band II: Technologie der Hefen, B 517
- HEINRICH F. C 592
- HEPP K. C 432
- herbizidwirksamer Verbindungen, Dünnschichtchromatographisches Verhalten –, 128, 426
- HERRMANN W. O. C 48
- Herstellung und Eigenschaften von diprimären Alkylen-diphosphinen, V 598
- HERZBERGER M. N 48, 88
- Heteroatomen, Zur Einführung von – in die α -Stellungen von 9,10-Anthrachinon durch Diels-Alder-Synthese, 235
- Heterocyclic Chemistry, Advances in –, Vol. 3, B 443
- Heterocyclic Compounds; The Chemistry of –, Vol. 14, Part 4, B 59; Vol. 19, B 97
- Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings, Part I and II, B 97
- hétérocycliques, Action des diazoïques sur certains composés anilino-vinyls –, 218
- Heterozyklen, Reaktivität und aromatischer Charakter sechsgliedriger Stickstoff –, V 434
- Heterozyklen, Über schwefelhaltige –, V 134
- heterozyklischer Stickstoffverbindungen, Beitrag zur Dünnschichtchromatographie –, 426
- HEUSLER K. C 541
- High Polymers, Vol. 19: Chemical Reactions of Polymers, B 480; Vol. 20: Crystalline Olefin Polymers, B 478
- Histological Techniques for Electron Microscopy, B 573
- Histones and Other Nuclear Proteins, B 482
- hochenergetischer Strahlung, Anwendung – zur chemischen Produktenbildung, 18
- Hochenergiephysik; Forschungsanlage für – an der ETH, in Villigen AG, N 171
- Hochpolymerer, Dichtegradientenzentrifugierung synthetischer –, 447
- Hochschulen, Forschung und Ausbildung des Nachwuchses an den schweizerischen –, V 474
- Hochveredlung; Symposium in Zürich, März 1967, N 467
- Hoechst AG, Farbwerke –, C 48; N 171, 542
- F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 294, 521; C 396, 592; M 49, 51; N 170; V 48, 87, 400, 596, 597
- HOFFMANN-OSTENHOF O. C 396
- HOFMANN A. N 397
- HOFMANN U. N 48
- hohe Drucke; Internationale Konferenz über –, in Creusot (France), 2. bis 6. August 1965, N 170
- HOIGNÉ J. C 466
- HOLMANN H. C 592
- Holzschutztagung; 9. Internationale –, in Berlin-Dahlem, 25. bis 31. Oktober 1965, N 467
- Homopolymere und Kopolymere des L-Lactids, Über –, V 470
- HOPFF H. M 50
- Hôpital cantonal de Genève, Laboratoire central de chimie clinique, C 567
- HOPPE R. N. 568
- HOREAU A. N 48, 88
- Hormones, The Adrenocortical –, Part 2, B 445
- Hormones, Vitamins and –, B 479
- HORN F. C 47
- Hot Labor; Internationales Symposium über Arbeitsmethoden im –, in Grenoble, 15. bis 18. Juni 1965, N 170
- How to Find Out in Chemistry, B 405
- HÜCKEL E. C 592
- HUGENTOBLE E. C 351
- Hüls AG, Chemische Werke –, N 171
- Humboldt-Universität, Berlin, C 47, 48
- HUMMEL H. N 351
- HUMMLER, V 475
- HUNZIKER W. C 432
- HUSMAN W. C 432
- Hüttenmännische Analysen, B 403
- Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares, 590; V 598
- Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaares, Erratum 602
- Hydratisierung von Mesaconsäure, Über den sterischen Verlauf der enzymatischen –, V 595
- Hydrazinreduktion, Partielle katalytische – aromatischer Dinitroverbindungen, 462
- Hydroborierung, Asymmetrische Synthese von deuterierten primären Alkoholen durch –, V 595
- Hydrocarbons, Polycyclic –, Vol. 2, B 95
- hydrothermale Alterung von Silicagelen, Über die –, V 597
- o-hydroxy-nitrosés, Sur la constitution des complexes de fer de dérivés – appartenant aux séries naphthalénique et indazolique, 254; Erratum 482
- I**
- IBL N. N 543
- Identification of Organic Compounds, The Systematic –, B 182
- ILMAC III, 17. bis 22. Oktober 1966; – IV, 1968; – V, 1971, M 172
- IMHOF F. C 351
- IMHOF J.-P. C 505
- Imhofit, ein neues Thallium-Arsensulfosalz aus dem Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis), 499
- Imperial Chemical Industries Limited, Dye-stuffs Division, Manchester, 201, 261, V 54
- Imperial College, London, N 542
- indazolique, Sur la constitution des complexes de fer de dérivés o-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et –, 254; Erratum 482
- Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry, for the Period 1961–1962, B 185
- Indolalkaloide; Die Struktur eines neuartigen –: C-Calebassinin, V 594
- Industrial Oil and Fat Products, Bailey's –, B 444
- Industrie, Einige typische Unfälle aus der chemischen – und ihre Lehren daraus, 561; M 49
- Industrie, Sicherheit in der chemisch-pharmazeutischen –, 521; M 49
- Industrie, Strahlungsquellen für Forschung und –, 4
- Industrie und Handel, Mitteilungen aus –, 60, 98, 141, 186, 358, 406, 446, 482, 518, 573, 602

XVIII

- Industrie, Schweizerische chemische –, 57, 92, 137, 180, 354, 401, 440, 476, 513, 548, 570, 599; M 51; V 474
- Industrie, Schweizerische Gesellschaft für chemische –, 58, 93, 137, 181, 355, 402, 441, 477, 514, 549, 571, 600; V 474
- Industrie; Sicherheit in der chemischen –, Wintertagung in Basel, 6. Februar 1965, 519, 521, 551, 555, 561; M 49
- Industrielle Chemie; 36. Internationaler Kongreß für –, in Brüssel, 10. bis 21. September 1965, N 467
- Industrielle Keramik, 1. Band: Die Rohstoffe, B 185
- Industriechemie; Internationale Konferenz über –, in London, 13. bis 17. Juni 1965, N 351
- Industry 65, in London, 15. bis 20. November, N 132, 467
- INEL 65 (2. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik), 7. bis 11. September 1965, in Basel, N 466
- Informationen, N 48, 88, 131, 170, 351, 397, 433, 466, 506, 542, 568, 593; M 51
- Information Technique, Guide des Sources Européenne d'Information –, N 89
- Informationstagungen über fluorometrische Analyse; Wissenschaftliche –, in Oberkochen, N 89
- Ingenieur-Chemiker; 1. Weltkongreß der –, in Mexico City, 17. bis 24. Oktober 1965, N 433
- Ingenieurtag 1966; Deutscher –, in Berlin, 16. bis 18. Mai, N 568
- Inhibitoren für die Styrol-Polymerisation, 116
- Inorganic Chemistry, Progress in –, Vol. 6, B 515
- Inorganic Chemistry, Symmetry in –, B 442
- Inorganic Reactions, Preparative –, Vol. 1, B 139
- Inrescor (International Research Corporation), Internationale Forschungs-Gesellschaft, Schwerzenbach bei Zürich, 4, 34; V 475
- insektizider Carbamate, Gaschromatographische Analyse –, 501
- Institut de chimie biologique, Marseille, N 593
- Institut für experimentelle Krebsforschung; Schweizerisches –, Lausanne, C 592
- Institut International du Froid, N 434
- Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, N 433
- Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches –, Würenlingen, C 432, 466
- Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, N 132
- Institut für Transurane; Europäisches –, Karlsruhe, N 433
- Institute for Organic Chemistry T.N.O., Utrecht, 126
- Institute for Scientific Information, Philadelphia, N 433
- Instituut tot Aanmoediging van het Wetenschappelijk Onderzoek in Nijverheid en Landbouw of Belgium, 315
- Interactions, Water and Solute-Water –, B 59
- Interkama 1965, in Düsseldorf (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik), 13. bis 19. Oktober, M 172; N 49, 466, 506
- International Chemical & Petroleum Engineering Exhibition, in London, 15. bis 24. Juni 1965, N 170
- International Conference on Plutonium, in London, 22. bis 26. November 1965, N 542
- III. International Congress on Metallic Corrosion, in Moskau, 16. bis 25. Mai 1966, N 506
- International Federation of Associations of Textile Chemists and Colourists, N 132
- International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 16: Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum, B 444
- International Series of Monographs on Organic Chemistry, Vol. 7: Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, B 138
- International Series of Monographs on Pure and Applied Biology, Biochemistry Division, Vol. 4: Oligosaccharides, B 184
3. Internationale Aerosol-Ausstellung, in Mailand, 21. bis 26. September 1965, N 397
- Internationale Atomenergie-Agentur, N 170
- Internationale Atomenergie-Organisation, N 48
2. Internationaler Blei-Kongreß, in Arnhem, 4. bis 7. Oktober 1965, N 397
- IV. Internationale Chemiefasertagung, in Dornbirn, 14. und 15. Juli 1965, N 352
- Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Gemeinschaftsverpflegung, in Basel, 17. bis 22. November 1965, N 433, 568
- Internationale Ferienkurse über Theoretische Chemie, in Konstanz, 6. bis 24. September 1965, N 352
- VII. Internationaler Glaskongreß, in Brüssel, 28. Juni bis 3. Juli 1965, N 170
9. Internationale Holzschutztagung, in Berlin-Dahlem, 25. bis 31. Oktober 1965, N 467
- Internationales Kali-Institut, Bern, N 543
- Internationales Kälte-Institut, N 434
- Internationale Kautschuk-Tagung, in München, 9. bis 11. Juni 1966, N 132
- Internationale Konferenz über Chemie der Lösungsmittel-extraktion, in Harwell (England), 27. bis 29. September 1965, N 433
- Internationale Konferenz über hohe Drucke, in Creusot (France), 2. bis 6. August 1965, N 170
- Internationale Konferenz über Industriechemie, in London, 13. bis 17. Juni 1965, N 351
- Internationale Konferenz über Kristallwachstum, in Boston, 20. bis 24. Juni 1966, N 397
- Internationale Konferenz über Lumineszenz, N 506
2. Internationale Konferenz über Methoden der Herstellung und Lagerung markierter Verbindungen, in Brüssel, 6. bis 11. Juni 1966, N 568
- Internationale Konferenz für Röntgenstrahlen-Optik und Mikroanalyse, in Orsay, 8. bis 10. September 1965, N 433
1. Internationale Konferenz über thermische Analysenverfahren, in Aberdeen, 6. bis 9. September 1965, N 88
36. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie, in Brüssel, 10. bis 21. September 1965, N 467
2. Internationaler Kongreß für Lebensmittelwissenschaft und -technologie, in Warschau, 22. bis 27. August 1966, N 433
1. Internationaler Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik, in Köln, 1. bis 9. Oktober 1966, N 543
- Internationaler Kunststoffkongreß 1966, in Utrecht, 19. bis 28. Oktober, N 433
3. Internationale Pulvermetallurgische Tagung, in Eisenach, 13. bis 15. Mai 1965, N 49
- Internationales Symposium über Alkalimetalle, Nottingham, 19. bis 21. Juli 1966, N 593
- Internationales Symposium über Arbeitsmethoden im Hot Labor, in Grenoble, 15. bis 18. Juni 1965, N 170
- Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe, in Stockholm, 26. Juni bis 2. Juli 1966, N 542
3. Internationales Symposium über Farbenchemie, 1967, M 172
- Internationales Symposium für mikrochemische Arbeitsmethoden, in University Park, 22. bis 27. August 1965, N 433
2. Internationales Symposium «Reinstoffe in Wissenschaft und Technik», in Dresden, 28. September bis 2. Oktober 1965, N 466
- Internationales Symposium über Vakuum-Metallurgie, in Brüssel, 14. bis 18. Juni 1965, N 170
3. Internationaler Vakuumkongreß, in Stuttgart, 28. Juni bis 2. Juli 1965, N 132
- Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, B 138
- Introduction to Chemical Nomenclature, An –, B 94
- Introduction to Crystal Chemistry, An –, B 59
- Introduction à la physique et à la chimie nucléaire, B 478

iodures alcalins, Détermination de traces de manganèse dans les cristaux d' -, V 438
 Ionenpaares, Hydratationsenergie des HCl- -, 590; V 598
 Ionenpaares, Hydratationsenergie des NaCl- -, Erratum 602
 ionische Polymerisation von Acrolein, Über die -, 143
 ionisierende Strahlung, Füllstoffe in Kunstharzmassen als Schildmaterial gegen -, 376
 Ipatieff-Preis der American Chemical Society, C 432
 ISLIKER H. C 567
 isocyanate; Une nouvelle réaction du diazométhane: La transformation de la fonction N-phényl-thiocarbonyl en fonction -, V 438
 Isomerisierung von Brom-decahydroisochiäpfeln, Versuche zur -, V 547
 Isomerisierung von Brom-decahydroisochinolinen, Die multiple -, V 595
 Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester, Die -, 154
 Isonitrilen, Anwendungsbereich und Mechanismus von Vierkomponentenkondensationen von -, V 89
 Isopropylalkohol, Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit -, der reaktive angeregte Zustand, 333
 Isoquinoline Alkaloids, The -, B 357
 Isotopentechnik, B 95
 Isotopentechnik; Kurse zur Ausbildung in Radiochemie und -, in Nürnberg, N 568
 Istituto Nazionale di Ottica, Arcetri-Firenze, N 170, 351
 IUFTAV (Internationale Union für Forschung, Technik und Anwendung des Vakuums), N 132
 IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), C 567; N 88, 433, 506, 542

J

JAAC O. N 88
 JACOB F. C 567
 JAENICKE L. N 351
 JÄGER EMILIE, C 131
 JEANRENAUD B. C 466
 JEGER M. C 592
 JEGER O. C 432
 JENNY W. M 172
 JOLLÈS P. N 48, 88
 JORPES F. C 592
Journal of Labelled Compounds, N 397
Journal of The Franklin Institute, N 467
 Journées Internationales d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux, in Brüssel, 6. bis 8. Oktober 1965, N 352
 Journées Internationales de la Séparation Immédiate et de la Chromatographie, in Athen, 19. bis 25. September 1965, N 88
 junger Wissenschaftler, Schweizerische Vereinigung -, C 466
 JUNOD E. V 474

K

$K^+-NH_4^+-CrO_4^{2-}-SO_4^{2-}-H_2O$, Contribution à l'étude du système de solubilité -, V 598
 Kali-Institut, Bern; Internationales -, N 543
 Kalium, Preisausschreiben über das -, N 543
 Kälte-Institut, Internationales -, N 434
 Paul-Karrer-Vorlesung, N 397
 KAST W. C 567
 katalysierter Reaktionen, Mechanismus - von Formaldehyd mit Aminen und Amiden, V 179
 katalytische Hydrazinreduktion, Partielle - aromatischer Dinitroverbindungen, 462
 Kautschuk, Produktionsanlage für Äthylpropylen -, N 171
 Kautschuk-Gesellschaft, Deutsche -, N 132, 170
 Kautschuk-Kongreß, in München, 8. bis 11. Juni 1965, N 170
 Kautschuktagung; Internationale -, in München, 9. bis 11. Juni 1966, N 132
 KEKULÉ, AUGUST - und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, M 543, 593
 August-Kekulé-Medaille, C 47
 KELLENBERGER E. N 48, 88
 KELLER W. V 54
 Keramik; Industrielle -, I. Band: Die Rohstoffe, B 185
 Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren, Über -, 99
 Kinetik der Autoxydation von Diäthylentriamin-Kobalt(II)-Ionen in wäßriger Lösung, Zur -, 463
 Kinetik der Strukturumwandlungen von Biopolymeren in Lösung, V 91
 KIRRMAN A. N 397
 KLEMM, N 506
 KLINGENBERG M. C 351
 Klinische Chemie, B 481
 Klinische Chemie; Grundriß der Chemie und der -, Band I: Anorganische Chemie, Chemisches Praktikum, Organische Chemie, B 95
 Kobaltkomplexfarbstoffen, Die Bedeutung sterischer Fragen bei Chrom- und -, V 436
 KOCH C. N 48
 Kodak-Pathé S.A., Vincennes (France), Laboratoire de Recherches, 238
 Kohlensäureassimilation, Skizzierung des Gesamtvorgangs der - im Licht moderner und klassischer Forschung, V 594
 Kohlenwasserstoff, Ein zyklischer - der Benzo(c)phenanthrenreihe, 45
 Kolloid, Das System Übergangsmetall-/-organisches Halogenid als Initiator der Radikalpolymerisation, 47
 Kolloide, Über die Herstellung stabiler - von Übergangsmetallen in Äthern, 46
 Kolloquium über die Anwendung von Radioisotopen bei der Unkrautbekämpfung, in Wien, 25. bis 29. Oktober 1965, N 170
 Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, in Zürich, 3. Dezember 1964, N 48, 593, V 55; 13. Mai 1965, V 437; 3. Juni 1965, V 470, 471
 Kolloquium, Photographisches - an der ETH, N 48, 88, 170, 351, 397, 542, 568, 593; V 55, 469, 470, 511
 Kommission für Lufthygiene, Eidgenössische -, C 592; N 466
 komplexometrische Titration, Die -, B 516
 Konferenz über Chemie der Lösungsmittel-extraktion; Internationale -, in Harwell (England), 27. bis 29. September 1965, N 433
 Konferenz über hohe Drucke; Internationale -, in Creusot (France), 2. bis 6. August 1965, N 170
 Konferenz über Industriechemie; Internationale -, in London, 13. bis 17. Juni 1965, N 351
 Konferenz über Kristallwachstum; Internationale -, in Boston, 20. bis 24. Juni 1966, N 397
 Konferenz über Lumineszenz; Internationale -, in Budapest, 23. bis 30. August 1966, N 506
 Konferenz über Methoden der Herstellung und Lagerung markierter Verbindungen; 2. Internationale -, in Brüssel, 6. bis 11. Juni 1966, N 568
 Konferenz für Röntgenstrahlen-Optik und Mikroanalyse; Internationale -, in Orsay, 8. bis 10. September 1965, N 433
 Konferenz über thermische Analysenverfahren; 1. Internationale -, in Aberdeen, 6. bis 9. September 1965, N 88
 Kongreß für Industrielle Chemie; 36. Internationaler -, in Brüssel, 10. bis 21. September 1965, N 467
 2. Kongreß der Internationalen Föderation der Textilchemiker und Koloristen, in Wien, 19. bis 21. Mai 1966, N 132
 Kongreß für Lebensmittelwissenschaft und -technologie; 2. Internationaler -, in Warschau, 22. bis 27. August 1966, N 433
 Kongreß für Molekularspektroskopie; 8. Europäischer -, in Kopenhagen, 14. bis 20. August 1965, N 88, 433
 Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik; 1. Internationaler -, in Köln, 1. bis 9. Oktober 1966, N 543
 Kongresse; Versammlungen, -, V 52, 89, 132, 173, 352, 398, 434, 468, 507, 544, 569, 594
 Königlich-Dänische Akademie der Wissenschaften, N 88
 Königlich-Schwedische Akademie der Wissenschaften, Stockholm, C 567

Konservierung von Lebensmitteln und Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen Produkten, 21
 Konservierung von Weinen, Nachweis des für die – verwendeten Pyrokohlensäureesters, V 545
 Konzentrationsumschläge der Fluoreszenz aromatischer Verbindungen, V 52
 Koordinationsverbindungen: Reaktivität von – XV: Zur Kinetik der Autoxydation von Diäthylentriamin-Kobalt(II)-Ionen in wäßriger Lösung, 463
 Kopolymere des L-Lactids, Über Homopolymere und –, V 470
 Körperflüssigkeiten und Organen, Über den Nachweis von Schlafmitteln in –, V 597
 Korrosion, Arbeitsgemeinschaft –, N 467
 Korrosion, Europäische Föderation –, N 88, 352, 467, 506
 Korrosion; Woche der –, in Brüssel, 7. bis 11. Juni 1965, N 88
 Korrosionsfragen, Beratung über – des Dechema-Instituts, Frankfurt am Main, N 352
 Korrosionsinhibitoren; 2. Europäisches Symposium über die –, in Ferrara, 24. bis 26. September 1965, N 352
 Korrosionsliteratur, Dokumentation der –, N 89
 Korrosionsschutz; Oberflächenbehandlung als –, Fachtagung in Basel, 22. bis 25. November 1966, N 467, 543
 KRAUCH C. H. N 568
 Krauß-Maffei AG, N 132
 Krebsforschung und Krebsbekämpfung, Preis der Schweizerischen Nationalliga für –, C 592
 Krebsforschung; Schweizerisches Institut für experimentelle –, Lausanne, C 592
 Kristallographische Untersuchungen an Thallium-trioxalatorhodiat, 425
 Kristallwachstum; Internationale Konferenz über –, in Boston, 20. bis 24. Juni, N 397
 KRUMMENACHER D. C 87
 KTA, Laboratorium Wimmis, N 568
 KÜNG H. C 351
 Kunstharzmassen, Füllstoffe in – als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlung, 376
 Kunsthaus, Zürich, N 131
 Kunststoffe, Die –, B 96
 Kunststoffen, Effekte und Echtheiten von optischen Aufhellern in –, 382
 Kunststoffen, Zur Wärmebeständigkeit von –, V 471
 Kunststoffadditive, 3. Symposium über makromolekulare Stoffe, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, 61, 70, 74, 77, 82, 99, 113, 116, 120, 126, 143, 150, 154, 158, 359, 376, 382, 387; M 50
 Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten, B 478

Kunststoff Dokumentum, N 49
 Kunststoffkongreß 1966; Internationaler –, in Utrecht, 19. bis 28. Oktober, N 433
 KUNZ W., V 54
 Küpenfarbstoffe der Aza-Anthrachinon-Reihe, Über –, 228
 Kupferverbindungen, Über das Verhalten von – in Polyamid 6, 387
 Kurse zur Ausbildung in Radiochemie und Isotopentechnik, in Nürnberg, N 568
 Kurse zur Ausbildung von Sachverständigen im Gebiete der Apparate, die radioaktive Stoffe enthalten, N 131
 Kurs über Optische Rotationsdispersion und Circular dichroismus, in Bonn, 24. September bis 1. Oktober 1965, N 397
 Kurse für Spektroskopie, in Dortmund, Oktober/November 1965, N 132
 Kurs für Strahlenschutzsachverständige in Betrieben, N 542
 Kurze Mitteilungen, 43, 84, 128, 166, 391, 425, 459, 499, 535, 566, 581

L

Labelled Compounds, Journal of –, N 397
 Laboranten, Chemisches Rechnen für –, B 140
 Laboratorien, Aspekte der Sicherheit bei der Planung chemischer Anlagen und –, 555; M 49
 Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, N 467
 L-Lactids, Über Homopolymere und Kopolymere des –, V 470
 Law of Mass Action, The –, B 444
 Lead Development Association, C 397
 lebender Gewebe und Zellen; Gefrierätzung, ein neues Verfahren der elektronenmikroskopischen Präparation –, 98
 Lebensmitteln, Konservierung von – und Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen Produkten, 21
 Lebensmittelwissenschaft und -technologie; 2. Internationaler Kongreß für –, in Warschau, 22. bis 27. August 1966, N 433
 Lebensmittelzusätzen; Die ernährungsphysiologische Bedeutung von –, Arbeitstagung in Luzern, 8. und 9. April 1965, N 88
 Louis E. Levy Medal, N 467
 Lehrbuch der organischen Chemie, B 404
 Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis); Imhof, ein neues Thallium-Arsensulfosalz aus dem –, 499
 Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis); Nowacki, a new copper zinc arsenosulfosalt from –, 500
 Leopoldina, Deutsche Akademie der Naturforscher –, C 351, 592
 LERCH P. C 505
 LEUTWYLER H. C 131
 liaison chimique, Atomistique et –, B 357

liaison covalente; Acides, bases et chimie de la –, B 97
 lichtinduzierten Umlagerungen, Die – von gekreuzt konjugierten Dienonen der Steroidreihe und ihrer Photoisomeren, V 134
 LIEBIG J. v. C 396
 Liebig-Denkmünze, C 432
 LIEBMANN H. N 170, 542
 Lipid Pharmacology, B 481
 Lipids, Progress in the Chemistry of Fats and Other –, Vol. 7, B 572
 Lister Institute of Preventive Medicine, London, C 351
 Literatursuchdienst, Automatischer –, N 433
 Logarithmische Rechentafeln, B 550
 Lonza AG, Basel, 74; C 397, 465; M 51; N 87
 Lösungsmitteln, Titrationen in nichtwässrigen –, B 182
 Lösungsmittelextraktion; Internationale Konferenz über Chemie der –, in Harwell (England), 27. bis 29. September 1965, N 433
 LÜDERITZ O. C 351
 Carl-Lueg-Denkmünze, C 48
 Lufthygiene, Eidgenössische Kommission für –, C 592; N 466
 Lumineszenz; Internationale Konferenz über –, in Budapest, 23. bis 30. August 1966, N 506
 LÜSCHER E. F. C 169
 LÜSCHER O. V 510
 LÜTHI MAX, M 172
 LUTZ A. C 397
 LWOFF A. C 567
 Lysozyme, Chemie und Biochemie der –, V 176

M

MAC 65, in Mailand, 16. bis 24. Oktober, N 397
 macrocristal de bromure d'argent, «Courbe caractéristique» d'un –, 459
 Macromolecular Chemistry of Gelatin, The –, Vol. 5, B 356
 macromolécules d'importance biologique, L'étude au microscope électronique de –, V 398
 Makromolekulare Chemie; Kolloquium über – der ETH Zürich, 3. November 1964, N 48, 568, 593, V 55; 13. Mai 1965, V 437; 3. Juni 1965, V 470, 471
 makromolekulare Stoffe; 3. Symposium über –, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, 61, 70, 74, 77, 82, 99, 113, 116, 120, 126, 143, 150, 154, 158, 359, 376, 382, 387; M 50
 makromolekulare Stoffe, 4. Symposium über –, M 172
 makromolekularen Stoffen, Neuere Untersuchungen über chemische Reaktionen an –, V 437

- Makromoleküle, Über die Strukturaufklärung vernetzter -, V 55
 macroPlastic (Internationale Kunststoffmesse), in Utrecht, 19. bis 28. Oktober 1966, N 433, 568
 Magnetism, Vol. II A, B 571
 Magnetism and the Chemical Bond, B 516
 Maleinimiden, Addition von - an Azine, 393
 Maleinsäurepolyester, Die Isomerisierung linearer -, 154
 Malerei, Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasen -, V 135
 MALISSA H. N 593
 MALSTRÖM G. N 542
 Man, Steroidal Activity in Experimental Animals and -, B 515
 Man-Made Textile Encyclopedia, B 183
 manganèse, Détermination de traces de - dans les cristaux d'iodures alcalins, V 438
 manganèse, Dosage de nanogrammes de - par polarographie inverse, V 598
 manganèse, Dosage non destructif du - dans les fibres de nylon, V 546
 Manipulations de chimie physique, B 58
 markierter Verbindungen; 2. Internationale Konferenz über Methoden der Herstellung und Lagerung -, in Brüssel, 6. bis 11. Juni 1966, N 568
 MARTIN E. N 170
 MARTIUS C. C 47
 MARVEL C.S. C 396
 Mass Action, The Law of -, B 444
 Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.), C 396
 Massenspektrometrie, B 358
 Materialprüfung der Technik, Schweizerischer Verband für die -, N 542; V 173, 510
 Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Eidgenössische - (EMPA), M 172, 432, 468; N 467, 542; V 511, 547, 569
 MATSCHOSS, N 506
 MAURER E. C 48
 Mécanismes réactionnels de la synthèse des thiocarbocyanines mésométhylsubstituées, 238
 Mechanismus anionoider Umlagerungen, Über den -, V 178
 Mechanismus katalysierter Reaktionen von Formaldehyd mit Aminen und Amidinen, V 179
 Mechanismen der Reduktion von molekularem Sauerstoff, V 174
 Mechanismus und Stereochemie der Fragmentierungsreaktion, V 178
 MECKE R. C 466
 Medical Chemistry, Vol. 4/I: Psychopharmacological Agents, Vol. I, B 481
 Medicinal Chemistry, Progress in -, Vol. 4, B 572
 Medicinske Nobel-Institutet, Stockholm, N 397
 medizinischen und pharmazeutischen Produkten, Konservierung von Lebensmitteln und Sterilisierung von -, 21
 medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der -, N 88
 MEIER W.M. C 567
 Membranen, Stofftransport durch -, B 185
 Membranes, Structure and Function in Biological -, Vol. I, B 403; Vol. II, B 481
 Membransystemen, Zur polarographischen Untersuchung von -, 503
 MERMOD R. C 351
 MERRIFIELD R.B. N 542
 Mesaconsäure, Über den sterischen Verlauf der enzymatischen Hydratisierung von -, V 595
 Meßwerterfassung, Meßwertverarbeitung, Regelung, N 467
 Metal Centers, Participation of - in Synthesis, V 177
 Metal Chelates, Chelating Agents and -, B 140
 Metal-Ion Complexes, Stability Constants of -, B 477
 Metalorganic Polymers, B 572
 Metallen, Über die Einlagerung von unedlen - in Graphit sowie in Metallchalkogenide vom Typ MeX_2 , 489
 Metallic Corrosion; III. International Congress on -, in Moskau, 16. bis 25. Mai 1966, N 506
 metallische Überzüge; Schutz von Stahlkonstruktionen durch -, Symposium in Wien, 9. bis 11. September 1965, N 89, 132
 Metallo-Boron Compounds; Boron, - and Boranes, B 139
 métallurgie, Application de la microscopie électronique en -, V 398
 Metallurgische Analysen, B 403
 Méthode radiochimique d'analyse du Strontium-90 dans les os, en présence de contaminants radioactifs, 43
 Methoden der modernen organisch-chemischen Analytik, V 544
 Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL), Band VI/3: Sauerstoffverbindungen I, Teil 3, B 479; Band XII, Teil 2: Organische Phosphor-Verbindungen 2, B 402
 Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. V: General Polysaccharides, B 445
 Methods of Clinical Chemistry, Standard -, Vol. 5, B 549
 Methods in Hormone Research, Vol. III: Steroidal Activity in Experimental Animals and Man, Part A; Vol. IV: Steroidal Activity on Experimental Animals and Man, Part B, B 515
 Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives; Analytical -, Vol. IV, B 94
 MEYER A. N 351
 MEYER K. C 47
 MEYER R. N 397
 Micro and Semimicro Methods, Organic Functional Group Analysis by -, B 403
 microscopie électronique en chimie, La -, V 398
 microscopie électronique, Etudes de la structure de phosphates basiques de calcium par la diffraction des rayons X et la -, V 598
 Microscopy, Fundamentals of Transmission Electron -, B 94
 mikrochemische Arbeitsmethoden; Internationales Symposium für -, in University Park, 22. bis 27. August 1965, N 433
 Mikrophotographie; Einführungskurse in die -, in Göttingen, Frühjahr 1966, N 132
 Milstead Laboratory of Enzymology, Sittingbourne (Kent, England), N 351
 minérale; Applications en chimie -: quelques réactions topochimiques, V 399
 Minérale, Nouveau Traité de Chimie -, tome XX, troisième fascicule: Alliages Métalliques, B 404
 Minerals, Optical Properties of -, B 479
 Mineralstoffgehalt natürlicher Orangensäfte. Über den - mit besonderer Berücksichtigung des Natriumgehaltes, V 546
 Minoc S.A.R.L., Paris, 82
 Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, douzième série, B 95; treizième série, B 404
 Mitochondrien, C 351
 Mitteilungen aus Industrie und Handel, 60, 98, 141, 186, 358, 406, 446, 482, 518, 573, 602
 Mitteilungen, Kurze -, 43, 84, 128, 166, 391, 425, 459, 499, 535, 566, 581
 Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 49, 89, 172, 398, 432, 468, 543, 593
 Mode, Markt und Textiltechnik; Über die Zusammenhänge zwischen -, V 509
 Modelle und Modellreaktionen im Stoffwechsel der Einkohlenstoffeinheiten, V 439
 Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, B 184
 Molecular Pharmacology, N 467
 Molecular Pharmacology: The Mode of Action of Biologically Active Compounds, B 481
 Molecular Properties, The Application of Wave Mechanical Methods to the Study of -, B 601
 «Molecules in Molecules»-Modellen, Berechnung der Absorptionsspektren von all-trans-Polyenen mittels eines -, 302
 molekularem Sauerstoff, Mechanismen der Reduktion von -, V 174
 molekularem Sauerstoff, Wasserstoff- und Elektronenmechanismen bei Reaktionen mit -, V 176

Molekularsiebe, Union-Carbide- -, N 89
 Molekularspektroskopie; 8. Europäischer Kongreß für -, in Kopenhagen, 14. bis 20. August 1965, N 88, 433
 MONNIER D. N 170
 MONNIER R. C 465
 MONOD J. C 567, 592
 Monsanto Research S.A., Zürich, 46, 47; V 177, 598
 Montecatini, Fabrik in Codogno (Italien), N 171
 Montecatini-Konzern, Aluminiumabteilung, in Mori (Trento), N 49
 MOOR H. 98
 Morphine Alkaloids, The Chemistry of -, B 357
 Morton Chemical Company, Chicago, N 398
 Morton-Williams Limited, N 398
 MÖSSBAUER R. N 397
 Mosse AG, Zürich-Basel, M 51
 MOTHE K. C 592
 Motorfahrzeuge, Verunreinigung der Atmosphäre durch die Abgase der -, N 466
 MÜHLETHALER K. C 87
 MÜLLER P. C 568
 MULLIKEN R.S. B 184; C 87
 MÜNDEL K. C 396
 MURALT A. V. C 592; V 474
 MUSSO H. N 48
 Musterkarten, Neue Farbstoffe und -, 60, 141, 186, 358, 406, 446, 482, 518, 573, 602
 Mustermesse, Schweizer -, N 88, 131, 433, 466, 467, 543, 568
 Mutterkorn-Alkaloide, Die -, B 138

N

NaCl-Ionenpaares, Hydratationsenergie des -, Erratum 602
 Nachweis und Bestimmung von Antibiotika in Futtermitteln, Über -, V 544
 Nachweis des für die Konservierung von Weinen verwendeten Pyrokohlensäureesters, V 545
 Nachweis von Pestiziden, Über den - durch Kombination von Zweikanalgaschromatographie mit Spektrophotometrie, V 546
 Nachweismethode, Einfache empfindliche - von fleischfremden tierischen Eiweißarten, V 547
 Otto-Nägeli-Preis, C 169
 Nahrungsmitteln, Fremdstoffe in -, N 88
 NAMUR (Normenarbeitsgemeinschaft für Meß- und Regeltechnik in der chemischen Industrie), N 351
 naphtalénique et indazolique, Sur la constitution des complexes de fer de dérivés o-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries -, 254; Erratum 482
 naßanalytische Verfahren; Edelmetall-Analyse, Probierkunde und -, B 95
 National Chemical Laboratory, Poona (India), 213
 National Distillers & Chemical Corporation, N 506
 Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer -, C 48, 466, 592; V 474
 NATO, Science Committee, N 352
 Natriumgehaltes, Über den Mineralstoffgehalt natürlicher Orangensäfte mit besonderer Berücksichtigung des -, V 546
 Natural Products, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of -, B 138
 Natural Products; Structure Elucidation of - by Mass Spectrometry, Vol. 1 and 2, B 357
 Naturelles, Société Vaudoise des Sciences -, N 88, 170, 351, 397; V 52, 132, 352, 507
 Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische -, 393; N 433
 - 150-Jahr-Feier, N 433
 Naturforscher, Deutsche Akademie der - Leopoldina, C 351, 592
 Naturstoffe, Fortschritte der Chemie organischer -, Band XXII, B 480
 Naturstoffe; Internationales Symposium über die Chemie der -, in Stockholm, 26. Juni bis 2. Juli 1966, N 542
 NEUGEBAUER H.E.J. N 593
 NEUKOM J. C 505
 NEURATH H. V 173
 neutrons thermiques, Dosage du fluor par activation aux -, V 598
 New England Nuclear Corporation, Lausanne, N 131
 NICOLET S. M 49
 Niobium, Analytical Chemistry of - and Tantalum, B 444
 Nitroverbindungen, Sauerstoffaustauschversuche an -, V 595
 NITSCHMANN H. M 172
 NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Applications of -, B 94
 NOBEL A. C 432
 Alfred Nobel & Co., Hamburg, C 432
 Nobelpreis 1965 für Chemie, Physik und Medizin, C 567
 Nobelpreisträger in Lindau; 15. Tagung der -, 22. Juni bis 2. Juli 1965, N 397
 Nomenclature, An Introduction to Chemical -, B 94
 Nonelectrolytes, The Solubility of -, B 185
 Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XX, troisième fascicule: Alliages Métalliques, B 404
 Nowackiite, a new copper zinc arsenosulfate from Lengenbach (Binnental, Kanton Wallis), 500
 N-phényl-thiocarbonyl; Une nouvelle réaction du diazométhane: La transformation de la fonction - en fonction isocyanate, V 438
 Nuclear Data, N 568
 Nuclear Proteins, Histones and Other -, B 482

Nuclear and Radiochemistry, B 516
 Nuclearversuche, C 505
 Nucleophile, The Influence of the - on Competing β -Elimination and S_N2 Substitution, V 178
 nucleux 66 (Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie), 8. bis 14. September 1966, N 433
 nylon, Dosage non destructif du manganèse dans les fibres de -, V 546
 Nylonfabrik, Neue -, N 49

O

Oberfläche - 1966 - Surface, Internationale Fachmesse für die Oberflächenbehandlung, in Basel, 22. bis 25. November 1966, N 467, 543
 OCEDE, N 171, 568
 Oertli & Cie., Effretikon, 358
 Ohm-Polytechnikum, Nürnberg, N 568
 o-Hydroxyazofarbstoffen, Untersuchungen über die Wasserstoffbrücke in -, 224
 Oil and Fat Products, Bailey's Industrial -, B 444
 Olefin Polymers, Crystalline -, Part 1, B 478
 Oligosaccharides, B 184
 Oligosaccharides, The -, B 573
 OLLIS W. D. N 170, 351
 ONSAGER L. C 432
 Optical Properties of Minerals, B 479
 optischen Aufhellern in Kunststoffen, Effekte und Echtheiten von -, 382
 Optische Rotationsdispersion und Circular-dichroismus; Kurse über -, in Bonn, 24. September bis 1. Oktober 1965, N 397
 Orangensäfte, Über den Mineralstoffgehalt natürlicher - mit besonderer Berücksichtigung des Natriumgehaltes, V 546
 Orbitals; Molecular - in Chemistry, Physics and Biology, B 184
 Organic Chemistry, Applications of NMR Spectroscopy in -, B 94
 Organic Chemistry; Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in -, for the Period 1961-1962, B 185
 Organic Chemistry, Physical -, B 58
 Organic Chemistry, a Series of Monographs, Vol. I, B 402
 Organic Complexing Reagents, B 515
 Organic Compounds, The Systematic Identification of -, B 182
 Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods, B 403
 Organic Polymers, Thermal Degradation of -, B 96
 Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, B 479
 Organisation de Coopération et de Développement Economique, N 171
 organisch-chemischen Analytik, Methoden der modernen -, V 544
 Organische Chemie, B 183, 480

- Organische Chemie; Anorganische Chemie, Chemisches Praktikum, -, B 95
organische Chemie, Einführung in die -, B 572
organischen Chemie, AUGUST KEKULÉ und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen -, M 543, 593
organischen Chemie, Lehrbuch der -, B 404
organischer Naturstoffe, Fortschritte der Chemie -, Band XXII, B 480
Organische Phosphor-Verbindungen 2, B 402
organischer Verbindungen, Die Oxydation - mit Sauerstoff, B 184
Organogermanium Chemistry, B 357
Organolead Compounds as Potential Catalysts for Making Polyurethane Foams, 126
Organometallic Chemistry, Advances in -, Vol. 1, B 442; Vol. 2, B 514
ORSKOV F. C 351
ORSKOV I. C 351
os; Méthode radiochimique d'analyse du Strontium-90 dans les -, en présence de contaminants radioactifs, 43
Österreichisches Chemiefaser-Institut, Dornbirn, N 352
OSWALD H.-R. C 505; N 48, 88
OURISSON G. N 568, 593
Oxydation des Métaux; Journées Internationales d'Etudes sur l' -, in Brüssel, 6. bis 8. Oktober 1965, N 352
Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff, Die -, B 184
oxydativen Spaltung einiger Alizyklen mit Salpetersäure, Zur Kenntnis der -, 581; V 594
- P**
Packaging Machinery Show 1965, in Chicago, 1. bis 4. November, N 89
Packard Instrument International S.A., Zürich, N 131
Paint Flow and Pigment Dispersion, B 356
Pakex 65, in London, 19. bis 27. Mai, N 132
PALEWSKY, V 474
PALLMANN H. C 567
PANNETIER G. N 88
PASQUON J. N 542
Pasteur-Institut, Paris, C 351, 567, 592
pathologisch-chemischen Analyse, Handbuch der physiologisch- und -, 6. Band, Teil A: Enzyme, B 445
Pennsylvania State University, University Park, N 433
Perkin-Medaille 1965, C 396
PERLIA X. N 542
Pesticides; Analytical Methods for -, Plant Growth Regulators and Food Additives, Vol. IV, B 94
Pestiziden, Über den Nachweis von - durch Kombination von Zweikanalgaschromatographie mit Spektrophotometrie, V 546
PETERS T. C 432
Petrochemie, Neugründung auf dem Gebiet der -, N 132
Pfizer-Paul-Lewis-Award für Enzymchemie der American Chemical Society, C 432
PFLEIDERER W. N 88
Pharmaceutical Society of Great Britain, C 351
Pharmacology, Molecular -, N 467
Pharmakologie, Handbuch der experimentellen -, B 441, 444, 445
Pharmazeutische Gesellschaft Zürich, N 170
pharmazeutischen Industrie, Sicherheit in der chemisch -, 521; M 49
pharmazeutischen Produkten, Konservierung von Lebensmitteln und Sterilisierung von medizinischen und -, 21
pharmazeutische Produkte, Werbung für -, N 171
phase η du diagramme Cu-Si, Remarques sur la -, V 468
pH-Bestimmung von Zigarettenrauch, Zur -, V 545
phényl-3-chlorométhyl-5-oxadiazole-1,2,4; Réactions du - dans le diméthylsulfoxyde, V 596
PHILIPSBORN W. v. N 568
phosphates basiques de calcium par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique, Etude de la structure de -, V 598
phosphates, La précipitation des - comme troisième stade d'épuration des eaux résiduaires, 483
Phosphor-Verbindungen, Organische - 2, B 402
Phosphorus Chemistry, Topics in -, Vol. 1, B 402
Phosphorus Containing Polymethine Dyes, 315
Photochemie der Farbstoffe, IV: Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand, 333
photochemischen Decarbonylierung von Aldehyden in Lösung, Zur -, 575; V 594
Photochemistry, Advances in -, Vol. I und II, B 183
Photochlorinations by Means of *tert*-Butyl Hypochlorite: Photochlorinations of Isomeric Dichlorotoluenes, 391
Photo-Dimerisation des Stilbens, Zur -, 536
Photographie und Film in Industrie und Technik; 1. Internationaler Kongreß für -, in Köln, 1. bis 9. Oktober 1966, N 543
Photographisches Kolloquium an der ETH, N 48, 88, 170, 351, 397, 542; V 55, 469, 470, 511
photographischen Prozeß, Neue Gesichtspunkte zum -, V 55
Photoisomeren, Die lichtinduzierten Umlagerungen von gekreuzt konjugierten Dienonen der Steroidreihe und ihrer -, V 134
Photoisomerisierung von Benzpyrazolen und Pyrazolen, V 596
photokina (Weltmesse der Photographie), in Köln, 1. bis 9. Oktober 1966, N 543
Photolyse und Entwicklung von Silberbromid-Makrokristallen, V 470
Photoreduktion, Die Quantenausbeute der - von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand, 333
Phthalocyanine Chemistry, The History and Development of -, 201
Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen, Berechnung der Absorptionsspektren eines - und eines Tetraphthalocyanins, 322
Physical Chemistry, B 97
Physical Organic Chemistry, B 58
Physical Organic Chemistry, Progress in -, Band I und II, B 404
Physical Techniques in Chemistry, B 94
Physics, Advances in Chemical -, Vol. VIII, B 601
Physics; Molecular Orbitals in Chemistry, - and Biology, B 184
Physics of Polycarbonates, Chemistry and -, B 185
Physikalische Chemie, B 515
physikalische Chemie, Allgemeine und -, B 183
Physikalische Chemie, Elementares Praktikum der -, B 357
Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, B 181
Physiologie der Terpene und Terpenoide, Biochemie und -, N 132
physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, Handbuch der -, 6. Band, Teil A: Enzyme, B 445
physique, Introduction à la - et à la chimie nucléaire, B 478
PIETSCH H. C 47
Pigment Dispersion, Paint Flow and -, B 356
Pigment Muller, Automatic -, 358
Pitches; Bituminous Materials: Asphalts, Tars, and -, Vol. 1, B 96
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Abteilung für Strahlenchemie, N 542, 568
Plansee-Medaille, C 48
Plant Growth Regulators; Analytical Methods for Pesticides, - and Food Additives, Vol. IV, B 95
Planung chemischer Anlagen und Laboratorien, Aspekte der Sicherheit bei der -, 555; M 49
Plastic News, N 49
PLATTNER G. C 592
PLATTNER P. A. C 592
PLETSCHER A. C 396
Plutonium; International Conference on -, in London, 22. bis 26. November 1965, N 542

- polarographie inverse, Dosage de nanogrammes de manganèse par –, V 598
 polarographischen Untersuchung von Membransystemen, Zur –, 503
 Politecnico, Milano, Istituto di Chimica Industriale, N 542
 Polyamid 6, Über das Verhalten von Kupferverbindungen in –, 387
 Polycarbonates, Chemistry and Physics of –, B 185
 Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2, B 95
 Polyene mit zyklischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen, Neuartige –, V 352
 all-trans-Polyenen, Berechnung der Absorptionsspektren von – mittels eines «Molecules in Molecules»-Modelles, 302
 Polyester, Struktur und Eigenschaften von Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten –, 150
 Polymer Reviews, Vol. 4, B 59; Vol. 7, B 96; Vol. 9, B 185
 Polymer Science and Technology, Encyclopedia of –, Vol. 1, B 182; Vol. 2, B 517
 Polymeren, Die durch Bestrahlung an – erreichbaren Effekte, 34
 Polymeren, Fasern aus synthetischen –, B 183
 Polymeric Solids, Fracture Processes in –, B 405
 Polymerisation von Acrylnitril mit AgNO_3 , Zur –, 113
 Polymerisation von Acrolein, Über die ionische –, 143
 Polymerisation, Inhibitoren für die Styrol–, 116
 Polymerisation; Katalysatoren, Inhibitoren und Regler der –, 99
 Polymerisation, Das System Übergangsmetall-Kolloid / organisches Halogenid als Initiator der Radikal–, 47
 Polymerisationsinitiatoren, Über Keto-Enol-Tautomere als –, 99
 Polymers, Autohesion and Adhesion of High –, B 59
 Polymers, Chemical Reactions of –, B 480
 Polymers, Crystalline Olefin –, Part 1, B 478
 Polymers, Metalorganic –, B 572
 Polymers, Thermal Degradation of Organic –, B 96
 Polymethine Dyes, Phosphorus Containing –, 315
 Polysaccharides, General –, B 445
 Polyurethane Foams, Organolead Compounds as Potential Catalysts for Making –, 126
 Polyvinylchlorid, Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von Weichmachern für –, 74
 Polyvinylchlorid – Weichmacher, Thermodynamische Betrachtungen des Systems –, 70
 PORJÅK G. J. N 351
 POSTERNAK T. C 432
 Praktikum; Anorganische Chemie, Chemisches –, Organische Chemie, B 95
 Praktikum der Physikalischen Chemie, Elementares –, B 357
 Präparation lebender Gewebe und Zellen; Gefrierätzung, ein neues Verfahren der elektronenmikroskopischen –, 98
 Präventivmedizin, Schweizerische Gesellschaft für –, N 88
 Praxis der Abwasserreinigung, B 185
 Precession Method in X-Ray Crystallography, The –, B 403
 précipitation des phosphates, La – comme troisième stade d'épuration des eaux résiduaires, 483
 PRELOG V. C 592
 Preparative Inorganic Reactions, Vol. 1, B 139
 Priestley-Medaille der American Chemical Society, C 432
 Primärschritt der Autoxydation, Der –, 158
 PRIMAS H. N 170
 Princeton University, Princeton (New Jersey), Department of Chemistry, V 468
 Principles of Solidification, B 59
 PRINZBACH H. C 541
 Proanthocyanidins, Versuche zur Isolierung eines – aus Äpfeln, V 547
 «Pro Aqua»-Fachmesse für Wasser, Abwasser, Müll und Luft, in Basel, 1. bis 7. März 1965, N 88
 Probierkunde; Edelmetall-Analyse, – und naßanalytische Verfahren, B 95
Proceedings of the Chemical Society (London), N 49
 Processes, Fracture – in Polymeric Solids, B 405
 Productivity, Technology and Change; Thema der Ausstellung «Industry 65», in London, 15. bis 20. September, N 467
 Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain, N 89
 Produktionsanlage für Äthylen-Propylen-Kautschuk, N 171
 PROFOS P. N 467
 Produktenbildung, Anwendung hochenergetischer Strahlung zur chemischen –, 18
 Produkten, Konservierung von Lebensmitteln und Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen –, 21
 Progress in Boron Chemistry, Vol. 1, B 139
 Progress in Chemical Toxicology, Vol. 2, B 514
 Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol. 7, B 572
 Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 6, B 515
 Progress in Medicinal Chemistry, Vol. 4, B 572
 Progress in Physical Organic Chemistry, Band I und II, B 404
 Proteins, The –, Vol. I, II and III, B 601
 Protein Chemistry, Advances in –, Vol. 19, B 403
 Proteins, Histones and Other Nuclear –, B 482
 Proton Transfer to Carbon, V 508
 Psychopharmacological Agents, Vol. I, B 481
 Publicité des Produits Pharmaceutiques, N 171
 Pulverfabrik, Eidgenössische – Wimmis, C 592
 Pulvermetallurgische Tagung, 3. Internationale –, in Eisenach, 13. bis 15. Mai 1965, N 49
 Pyrokohlensäureestern, Nachweis des für die Konservierung von Weinen verwendeten –, V 545
 Pyrrolidonyl-(5,5'); Rac-di-2–, ein Zwischenprodukt zur Synthese von Corrin-komplexen, 566
 Pyrazolen, Photoisomerisierung von Benzopyrazolen und –, V 596
 Pyridine and Its Derivatives, B 59
 PVC, Modifiants acryliques pour la transformation des – de poids moléculaire moyen ou élevé, 82
Q
 quantitativen Analyse von Amingemischen mittels Dünnschichtchromatographie, Zur –, 585; V 594
 Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol, Die –; der reaktive angeregte Zustand, 333
 quasiaromatischen Systemen, Farbstoffe mit –, V 52
R
 Rac-di-2-pyrrolidonyl-(5,5'), ein Zwischenprodukt zur Synthese von Corrin-komplexen, 566
 Radikalpolymerisation, Das System Übergangsmetall-Kolloid/organisches Halogenid als Initiator der –, 47
 radioactifs; Méthode radiochimique d'analyse du Strontium-90 dans les os, en présence de contaminants –, 43
 Radioactivity and Transmutation, The Discovery of –, B 442
 radioaktive Stoffe; Kurse zur Ausbildung von Sachverständigen im Gebiete der Apparate, die – enthalten, N 131
 Radiochemie und Isotopentechnik; Kurse zur Ausbildung in –, in Nürnberg, N 568
 Radiochemistry, Nuclear and –, B 516
 Radioisotope in der industriellen Meßtechnik, Studientagung in Zürich, 12. und 13. Oktober 1965, N 433
 Radioisotopen bei der Unkrautbekämpfung; Kolloquium über die Anwendung von –, in Wien, 25. bis 29. Oktober 1965, N 170

- Radiuminstitut, Bern, 12
 RAMEL A. C 396
 Rare Earths, Spectroscopic Properties of -, B 572
 RÄTZ J. C 48
 RAUCH H. C 131
 rayons X, Etudes de la structure de phosphates basiques de calcium par la diffraction des - et la microscopie électronique, V 598
 Reactions, Acylation and Related -, Part I and II, B 186
 Réactions du phényl-3-chlorométhyl-5-oxadiazole-1,2,4 dans le diméthylsulfoxyde, V 596
 Reactions of Polymers, Chemical -, B 480
 Reactions, Preparative Inorganic -, Vol. 1, B 139
 Reactive Dyes, The Early Work on - for Cellulose, 261
 Reagents, Organic Complexing -, B 515
 Reaktionen, Mechanismus katalysierter - von Formaldehyd mit Aminen und Amiden, V 179
 Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, Wasserstoff- und Elektronen-Transfermechanismen bei -, V 176
 Reaktionen, Neuere Untersuchungen über chemische - an makromolekularen Stoffen, V 437
 Reaktionskinetik des Silbersalzdifusionsverfahrens, Zur -, V 511
 Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von Äthanolaminen, V 595
 reaktive angeregte Zustand, Der -. Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol, 333
 reaktive Zwischenprodukte der Carbanionchemie, Über -, V 52
 Reaktivfarbstoffen, Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von - und deren Verhalten in der Foulardfärberei, 271
 Reaktivfärbungen, Die Analyse von - auf Cellulosefasern, 286
 Reaktivität und aromatischer Charakter sechsgliedriger Stickstoffheterozyklen, V 434
 Reaktivität von Koordinationsverbindungen XV: Zur Kinetik der Autoxydation von Diäthylentriamin-Kobalt(II)-Ionen in wässriger Lösung, 463
 Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für -, Würenlingen, C 432, 466
 Recent Progress in Surface Science, Vol. 2, B 97
 Rechenanlagen in der chemischen Technik, Elektronische -, N 397
 Rechentafeln, Logarithmische -, B 550
 Rechnen für Laboranten, Chemisches -, B 140
 Reduktion, Mechanismen der - von molekularem Sauerstoff, V 174
 Regelung in der Verfahrenstechnik, Lehrgang in Frankfurt am Main, 6. bis 11. Dezember 1965, N 542
 Regelungstechnik, N 467
 Reinstoffe in Wissenschaft und Technik; 2. Internationales Symposium -, in Dresden, 28. September bis 2. Oktober 1965, N 466
 REY E. M 51, 593
 Revolution im Unsichtbaren, B 58
 Rice University, Houston (Texas), C 47
 RICHARDS F. M. C 432
 RICHTERICH R. C 567
 Rits H. C 396
 Rittershaus & Blecher, Wuppertal-Barmen, N 132
 Rockefeller Institute, New York, N 542
 Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, N 434
 ROKA (Internationale Lebensmittelmesse), in Utrecht, 25. bis 29. April 1966, N 568
 RONCHI V. N 170, 351
 Röntgenanalysendienst, Europäischer -, N 433
 Röntgenstrahlen-Optik und Mikroanalyse; Internationale Konferenz für -, in Orsay, 8. bis 10. September 1965, N 433
 Rotargo-Film, Der -, V 469
 ROTH M. C 567
 ROTTENBERG M. N 568
 Royal Institute of Chemistry, London, N 433
 Royal Society of London, C 87
 Ruhr-Universität Bochum, N 48
 RUTISHAUSER M. M 172
 Ruzicka-Preis für Chemie 1965, C 541
- S
 Salpetersäure, Zur Kenntnis der oxydativen Spaltung einiger Alizyklen mit -, 581; V 594
 Sandoz AG, Basel, 188, 271, 286, 519, 561, 592; C 351; M 49, 51; N 171, 397, 467; V 54, 598; Erratum 602
 - Farbstoffe und Musterkarten, 141, 142, 186, 358, 406, 446, 482, 518, 574, 602
 SAUERLÄNDER HEINZ, M 51
 Sauerstoff, Mechanismen der Reduktion von molekularem -, V 174
 Sauerstoff, Die Oxydation organischer Verbindungen mit -, B 184
 Sauerstoff, Wasserstoff- und Elektronen-Transfermechanismen bei Reaktionen mit molekularem -, V 176
 Sauerstoffaustauschversuche an Nitrosoverbindungen, V 595
 Sauerstoffverbindungen, B 479
 SAUERWALD F. C 48
 Säuren: Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen, 128
 SAXER W. C 592
- SCHAAD F. V 510
 SCHENCK G. O. N 542
 SCHENKER E. C 87
 SCHERRER W. C 505
 SCHETTY G. N 170
 SCHIEBER M. N 397
 SCHIESS P. W. C 592
 Schildmaterial gegen ionisierende Strahlung, Füllstoffe in Kunstharzmassen als -, 376
 Schlafmitteln, Über den Nachweis von - in Körperflüssigkeiten und Organen, V 597
 SCHMID J. C 592
 SCHMID K. N 568
 SCHMID L. V 545
 SCHMITT R. N 170
 SCHORMÜLLER J. C 396
 Schulrat, Schweizerischer -, C 541, 567; V 547, 569
 SCHULTHESS, V 439
 SCHULZ, V 475
 SCHÜPBACH E. N 397
 Schutz von Stahlkonstruktionen durch metallische Überzüge, Symposium, in Wien, 9. bis 11. September 1965, N 89, 132
 SCHWARZENBACH G. B 443; N 351
 schwefelhaltige Heterozyklen, Über -, V 134
 Schweizer Mustermesse, N 88, 131, 433, 466, 467, 543, 568
 Schweizerischer Abwasserfachleute, Verband -, V 353
 Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften, N 88
 Schweizerische Aluminium AG (Alusuisse) C 397; M 51
 Schweizerische Brandschutzausstellung, in Spreitenbach bei Zürich, 16. bis 23. Juni 1965, N 351
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
 - Adreßänderungen, M 593
 - Arbeitstagungen, M 50
 - Berufsbild Der Hochschulchemiker, von E. REY, M 51
 - Besichtigung der Neubauten der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf, 1. Oktober 1965, M 172, 432, 468; V 569
 - Beziehungen zu befreundeten Organisationen, M 50
 - *Chimia*, Bericht über die - im Jahre 1964, M 51, 172
 - Exkursion, M 172, 432, 468; V 569
 - Generalversammlung 1965, in Basel, 6. Februar, M 49, 172
 - - Protokoll der 46. -, M 172
 - Generalversammlung 1966, in Bern, 5. Februar, M 543, 593
 - Gesellschaftliches, M 50
 - 3. Internationales Symposium über Farbenchemie, 1967, M 172
 - Jahresbeiträge, M 172, 543
 - Jahresessen, M 49, 172, 593
 - Mitglieder, Neue -, M 50, 51, 89, 398

Schweizerischer Chemiker-Verband:

- Mitteilungen, M 49, 89, 172, 398, 432, 468, 543, 593
- Sekretariats, Bericht des - über das Jahr 1964, M 50, 172
- 3. Symposium über makromolekulare Stoffe, Arbeitsgebiet: Kunststoffadditive, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, 61, 70, 74, 77, 82, 99, 113, 116, 120, 126, 143, 150, 154, 158, 359, 376, 382, 387; M 50
- 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, M 172
- Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1964, Bericht über die -, M 50, 172
- Wintertagung 1964, in Bern, 29. Februar: Moderne Probleme der Stereochemie, M 50
- Wintertagung 1965, in Basel, 6. Februar: Sicherheit in der chemischen Industrie, 519, 521, 551, 555, 561; M 49, 172
- Wintertagung 1966, in Bern, 5. Februar: AUGUST KEKULÉ und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, M 543, 593
- Wissenschaftliche Kommission, M 172
- Schweizerische Chemische Gesellschaft, 43, 166, 393, 575, 581, 585, 587, 590; M 51; N 433; V 176, 594
- Sommerversammlung in Genf, 25. September 1965, 575, 581, 585, 587, 590; M 51; N 433; V 594
- Winterversammlung in Bern, 20. Februar 1965, 166; M 51; V 176
- Schweizerische chemische Industrie, 57, 92, 137, 180, 354, 401, 440, 476, 513, 548, 570, 599
- Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, N 467, 543
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, M 51
- 77. Jahresversammlung in Zermatt, 3./4. September 1965, V 544
- Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, M 51
- Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, 58, 93, 137, 181, 355, 402, 441, 477, 514, 549, 571, 600; M 51; V 474
- Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung, C 396; N 88
- Schweizerische Gesellschaft für Präventivmedizin, N 88
- Schweizerisches Institut für experimentelle Krebsforschung, Lausanne, C 592
- Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 48, 466, 592; V 474
- Schweizerischen Nationalliga für Krebsforschung und Krebsbekämpfung, Preis der -, C 592
- Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, 393; N 433
- 150-Jahr-Feier, N 433
- schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker -, V 439
- Schweizerischer Textilfachleute, Vereinigung -, V 509
- Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern (SUVA), M 49; N 131, 543
- Schweizerischer Verband für die Materialprüfung der Technik, N 542; V 173, 510
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Colonisten, C 396; N 467, 543; V 54
- Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, 1; N 131, 433, 506, 568
- Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, N 543; V 54, 509
- Schweizerische Vereinigung junger Wissenschaftler, C 466
- Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, N 467
- Schwimmbäder; Tagung über -, in Basel, 5. März 1965, V 353
- SCHWINGER J. C 567
- Sciences Naturelles, Société Vaudoise des -, N 88, 170, 351, 397; V 32, 132, 352, 507
- SCOTT A. I. N 397
- Semimicro Methods, Organic Functional Group Analysis by Micro and -, B 403
- Sensibilisatoren, Farbstoff-, 416
- SERAT (Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie, N 352
- servo/riter II, 518
- SETAMO, N 89
- SIA, C 432
- Sicherheit, Die Bedeutung der - in ethischer und ökonomischer Sicht, 519; M 49
- Sicherheit in der chemischen Industrie, Wintertagung in Basel, 6. Februar 1965, 519, 521, 551, 555, 561; M 49
- Sicherheit in der chemisch-pharmazeutischen Industrie, 521; M 49
- Sicherheit bei der Planung chemischer Anlagen und Laboratorien, Aspekte der -, 555; M 49
- Sicherheitsinstitut, Ein schweizerisches -, N 543
- Sicherheitsorganisation im Chemiebetrieb, Aufbau und Arbeitsweise einer -, 551; M 49
- Siegfried AG, Forschungsabteilung, Zofingen, 395
- Siemens-Schuckertwerke, Erlangen, N 569
- SIGNER R. M 50
- Silberbromid-Makrokristallen, Photolyse und Entwicklung von -, V 470
- Silbersalzdifusionsverfahrens, Zur Reaktionskinetik des -, V 511
- Silicagelen, Über die hydrothermale Alterung von -, V 597
- SIMON W. C 432; N 593
- Skizzierung des Gesamtvorgangs der Kohlensäureassimilation im Licht moderner und klassischer Forschung, V 594
- Société Belge de Vacuologie et de Vacuo-Technique, N 170
- Société Bénéluxienne de Métallurgie, N 170
- Société chimique de Genève, 483; N 48, 88, 170, 351, 397, 568; V 173, 398, 438, 468
- Société suisse pour l'étude des traitements thermiques, V 173
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, N 88, 170, 351, 397; V 52, 132, 352, 507
- Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, 387
- Forschungsabteilung, V 510
- Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, Werk Widnau sc, N 49
- Société of Chemical Industry, American Section, C 396
- Sodafabrik; Schweizerische -, Zuzach AG, 483
- Solids, Fracture Processes in Polymeric -, B 405
- Solidification, Principles of -, B 59
- SOLMS J. C 505
- solubilité, Contribution à l'étude du système de $-K^+-NH_4^+-CrO_4^{--}-SO_4^{--}-H_2O$, V 598
- Solubility of Nonelectrolytes, The -, B 185
- Solute-Water Interactions, Water and -, B 59
- Solution graphique de problèmes de cristallisation simples, 84
- Sommmerkurs über Spektroskopie, in London, 4. bis 10. September 1966, N 433
- SONDHEIMER F. C 592
- Sorbonne, Paris, N 397
- Sorptionsisothermen, Die Verwendung und Aufnahme von -, V 544
- Soudière Suisse; Laboratoire de la -, Zuzach AG, 483
- Spaltung, Zur Kenntnis der oxydativen - einiger Alizyklen mit Salpetersäure, 581; V 594
- SPARKS W. J. C 432
- Ernst-Späh-Preis 1964, C 396
- SPECKER H. N 593
- Spectroscopy in Organic Chemistry, Application of NMR -, B 94
- Spectroscopic Properties of Rare Earths, B 572
- SPEISER P. N 170, 542
- Spektrophotometrie, Über den Nachweis von Pestiziden durch Kombination von Zweikanalgaschromatographie mit -, V 546
- Spektroskopie, Kurse für -, in Dortmund, Oktober/November 1965, N 132
- Spektroskopie; Sommerkurs über -, in London, 4. bis 10. September 1966, N 433
- SPONSEL K. C 87
- Spurenanalyse, Handbuch der -, B 444
- STAAB H. A. M 593
- Staatliches Seruminstitut, Kopenhagen, C 351
- Stability Constants of Metal-Ion Complexes, B 477

- Stahlkonstruktionen, Schutz von – durch metallische Überzüge, Symposium, in Wien, 9. bis 11. September 1965, N 89, 132
- Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 5, B 549
- Stanford Research Institute, N 351
- Stanford University, N 467
- STAUDINGER H. C 542
- STEIGER R. N 397
- Stereochemie; 2. Euchem-Konferenz über –, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 8. bis 14. Mai 1966, N 593
- Stereochemie, Mechanismus und – der Fragmentierungsreaktion, V 178
- Stereochemistry, B 443
- Stereochemistry of Sulfoxides, The –, V 468
- Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen Produkten, Konservierung von Lebensmitteln und –, 21
- sterischer Fragen, Die Bedeutung – bei Chrom- und Kobaltkomplexfarbstoffen, V 436
- sterischen Verlauf der enzymatischen Hydroxylierung von Mesaconsäure, Über den –, V 595
- Steroid Drugs, II: Index of Biologically Active Steroids, B 182
- Steroids; The Biosynthesis of –, Terpenes and Acetogenins, B 356
- Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes, B 357
- Steroidal Activity in Experimental Animals and Man, B 515
- Steroidreihe, Die lichtinduzierten Umlagerungen von gekreuzt konjugierten Dienonen der – und ihrer Photoisomeren, V 134
- Stevens-1,3-Umlagerung, Eine –, V 178
- Stickstoffheterozyklen, Reaktivität und aromatischer Charakter sechsgliedriger –, V 434
- Stickstoffverbindungen, Beitrag zur Dünnschichtchromatographie heterozyklischer –, 426
- Stilben, Fluoreszenzlöschung von –, 535
- Stilbens, Zur Photo-Dimerisation des –, 536
- STILLI F. M 172
- Stöchiometrische Aufgabensammlung, B 443
- STOCKER B. D. C 351
- Stoffaustausch in Mehrphasensystemen, N 434
- Stofftransport durch Membranen, B 185
- Stoffwechsel der Einkohlenstoffeinheiten, Modelle und Modellreaktionen im –, V 439
- Stoffwerten; Betriebsmessung von –, Fachtagung in Köln, 2. und 3. Juni 1965, N 351
- STOLL A. C 351
- STOLL W. G. C 592
- Strahlenschutz, Dosimetrie und –, 12
- Strahlenschutz, Sektion für – beim Eidgenössischen Gesundheitsamt, N 131
- Strahlenschutzsachverständige in Betrieben, Kurs für –, N 542
- Strahlung, Anwendung hochenergetischer – zur chemischen Produktenbildung, 18
- Strahlung, Füllstoffe in Kunstharzmassen als Schildmaterial gegen ionisierende –, 376
- Strahlungschemie, Grundlagen und Anwendung der –, 1
- Strahlungsquellen für Forschung und Industrie, 4
- STRAUMANN N. C 505
- Strontium-90; Méthode radiochimique d'analyse du – dans les os, en présence de contaminants radioactifs, 43
- Structure, Chemical Binding and –, B 356
- Structures, Crystal –, Vol. 2, B 404
- Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. 1: Alkaloids; Vol. 2: Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes, B 357
- Structure and Function in Biological Membranes, Vol. I, B 403; Vol. II, B 481
- structure de phosphates basiques de calcium par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique, Etudes de la –, V 598
- Structure, spécificité et hypothèses sur le mécanisme d'action d'un enzyme protéolytique, la carboxypeptidase A, V 173
- Struktur eines neuartigen Indolalkaloids: C-Calebassinin; Die –, V 594
- Struktur und Synthese eines neuen Antibiotikums Sugordomycin (Coumermycin), V 597
- Strukturaufklärung synthetischer makromolekularer Stoffe, Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der –, 61
- Strukturaufklärung vernetzter Makromoleküle, Über die –, V 55
- Strukturumwandlungen von Biopolymeren in Lösung, Kinetik der –, V 91
- STUDER H. M 50
- Styrol-Polymerisation, Inhibitoren für die –, 116
- substitués, Transpositions dans le domaine des aldéhydes et –, V 469
- S_N2 Substitution, The Influence of the Nucleophile on Competing β -Elimination and –, V 178
- Sugars; Steroids, Terpenoids, – and Miscellaneous Classes, B 357
- Sugordomycin (Coumermycin), Struktur und Synthese eines neuen Antibiotikums –, V 597
- Sulfide, Arbeiten über –, Teil 21, 499; Teil 22, 500
- Sulfoxides, The Stereochemistry of –, V 468
- Sulzer Aktiengesellschaft, Gebrüder –, Winterthur, M 51
- Surface Science, Recent Progress in –, Vol. 2, B 97
- SUVA (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern), M 49; N 131, 543
- svf-Fachorgan für Textilveredlung, N 543; V 54
- Symmetry in Inorganic Chemistry, B 442
- Symposium über Alkalimetalle; Internationales –, in Nottingham, 19. bis 21. Juli 1966, N 593
- Symposium über Arbeitsmethoden im Hot Labor: Internationales –, in Grenoble, 15. bis 18. Juni 1965, N 170
- Symposium über die Chemie der Naturstoffe; Internationales –, in Stockholm, 26. Juni bis 2. Juli 1966, N 542
- Symposium über Farbenchemie, 3. Internationales –, M 172
- Symposium über Fortschritte bei Tracer-Methoden; Europäisches –, in Zürich, 25. und 26. März 1965, N 131
- Symposium über die Korrosionsinhibitoren; 2. Europäisches –, in Ferrara, 24. bis 26. September 1965, N 352
3. Symposium über makromolekulare Stoffe, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, 61, 70, 74, 77, 82, 99, 113, 116, 120, 126, 143, 150, 154, 158, 359, 376, 382, 387; M 50
4. Symposium über makromolekulare Stoffe, M 172
- Symposium für mikrochemische Arbeitsmethoden; Internationales –, in University Park, 22. bis 27. August 1965, N 433
- Symposium «Reinstoffe in Wissenschaft und Technik»; 2. Internationales –, in Dresden, 28. September bis 2. Oktober 1965, N 466
- Symposium über Vakuum-Metallurgie; Internationales –, in Brüssel, 14. bis 18. Juni 1965, N 170
- Synthese eines neuen Antibiotikums Sugordomycin (Coumermycin), Struktur und –, V 597
- Synthese von Äthanolaminen, Reaktionskinetische Untersuchungen der –, V 595
- Synthesen in der Carotinoid-Reihe, 294
- Synthese von deuterierten primären Alkoholen durch Hydroborierung, Asymmetrische –, V 595
- synthèse des thiocarboxyanines mésométhyl-substituées, Mécanismes réactionnels de la –, 238
- Synthesis, Participation of Metal Centers in –, V 177
- Synthetische Fasern, B 183
- synthetischer Hochpolymerer, Dichtegradientenzentrifugierung –, 447
- Systematic Identification of Organic Compounds, The –, B 182
- T
- Tantalum, Analytical Chemistry of Niobium and –, B 444
- Tars; Bituminous Materials: Asphalts, –, and Pitches, Vol. 1, B 96
- Taschenbuch, Biochemisches –, B 138

- Tata Institute of Fundamental Research, Bombay, C 466
- Tautomerie der Chinolinrotfarbstoffe, Die -, 325
- Technik, Elektronische Rechenanlagen in der chemischen -, N 397
- Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfung der -, N 542; V 173, 510
- Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer -, V 439
- Technikgeschichte, N 506
- Technikum Brugg-Windisch, C 505; N 466
- Technikum Burgdorf, C 351; V 439
- Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie, 505; C 567
- Techniques for Electron Microscopy, Histological -, B 573
- Techniques, Physical - in Chemistry, B 94
- technischen Chemie, Ullmanns Encyclopädie der -, 15. Band, B 138
- Technische Hochschule Aachen, C 432
- Technische Hochschule Darmstadt, N 568, 593
- Technische Hochschule Karlsruhe, V 471
- Technische Hochschule München, V 52
- Institut für wissenschaftliche Photographie, N 542, 568
- Physikalisch-Chemisches Institut und «Gruppe Strukturchemie», 325; C 466
- Technische Hochschule Stuttgart, Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie, N 88; V 434
- Technische Hochschule Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie, V 52
- Technische Hochschule Wien, N 593
- Technisches Museum, Verein für ein Schweizerisches -, N 132
- Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie, C 396
- II. Physikalisch-chemisches Institut, 536, 538
- Technischer Zeitschriften, VDI-Index -, N 467
- Technology, Encyclopedia of Polymer Science and -, Vol. 1, B 182; Vol. 2, B 517
- Technorama, N 132
- Terpene und Terpenoide, Biochemie und Physiologie der -, N 132
- Terpenes; The Biosynthesis of Steroids, - and Acetogenins, B 356
- Terpenoids; Steroids, -, Sugars and Miscellaneous Classes, B 357
- Tetrabenzporphyrins, Berechnung der Absorptionsspektren eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen eines -, 322
- Tetrahydrochinoline, Chinoxaline und -, 587; V 594
- Tetrammincarboxylat-Kobalt (III)-Ion, Die Öffnung des Chelat-4-Ringes vom -, 166; V 177
- Texas Instruments, 518
- Texas Woman's University, Department of Chemistry, Denton (Texas), 392
- Textile Chemists and Colourists, International Federation of Associations of -, N 132
- Textilfachleute, Vereinigung Schweizerischer -, V 509
- Textilfachschüler Zürich, Verein ehemaliger -, V 509
- Textilmikroskopie; Praktische -, eine Methode zum Erkennen von Fehlern in Textilien, V 509
- Textil-Rundschau, N 543; V 54
- Textilveredlung, N 543
- Textilveredlung, Über Zusammenhänge zwischen Textiltechnik und -, V 510
- Thallium-Arsensulfosalz; Imhofit, ein neues - aus dem Lengenbach (Binnental, Kanton Wallis), 499
- Thallium-trioxalatorhodiat, Kristallographische Untersuchungen an -, 425
- THEORELL H. N 397
- Theoretische Chemie; Internationale Ferienkurse über -, in Konstanz, 6. bis 24. September 1965, N 352
- Thermal Degradation of Organic Polymers, B 96
- thermiques, Société suisse pour l'études des traitements -, V 173
- Thermische Analysenverfahren; 1. Internationale Konferenz über -, in Aberdeen, 6. bis 9. September 1965, N 88
- Thermodynamics, Equilibrium -, B 479
- Thermodynamik, Chemische -, B 183
- Thermodynamique chimique, B 478
- Thermodynamische Betrachtungen des Systems Polyvinylchlorid-Weichmacher, 70
- thiacarbocyanines mésométhylsubstituées, Mécanismes réactionnels de la synthèse des -, 238
- 6a-Thia-thiophene und ihre 3,4-Diaza-Analogen, V 134
- THIEMANN H. C 432
- Thrombosthenin, C 169
- Titel «diplomierter Chemiker», V 439
- Titrations, Amperometric -, B 571
- Titrations, EDTA -, B 138
- Titration, Die komplexometrische -, B 516
- Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln, B 182
- TOMAMICHEL F. N 568
- TOMONAGA S.-I. C 567
- Topics in Organic Chemistry, B 480
- Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 1, B 402
- Toxicology, Mechanism and Analytical Methods, B 514
- Toxicology, Progress in Chemical -, Vol. 2, B 514
- Tracer-Methoden; Europäisches Symposium über Fortschritte bei -, in Zürich, 25. und 26. März 1965, N 131
- traces de manganèse, Détermination de - dans les cristaux d'iodures alcalins, V 438
- Transfer, Proton - to Carbon, V 508
- Transfermechanismen, Wasserstoff- und Elektronen- - bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, V 176
- Transmission Electron Microscopy, Fundamentals of -, B 94
- Transmutation, The Discovery of Radioactivity and -, B 442
- Transpositions dans le domaine des aldéhydes et substitués, V 469
- transpositions Favorsky d'acétylecyclanes α -halogénés, Les -, V 507; Erratum 574
- Transurane; Europäisches Institut für -, Karlsruhe, N 433
- Treibstoffadditive, V 510
- TREUE, N 506
- Trüb, Täuber & Cie., Zürich, N 48; V 398
- H.W. Tschäppeler AG, Zürich, 518
- TURIAN G. C 351
- Typon AG, Burgdorf, 416
- U
- Übergangsmetallen, Über die Herstellung stabiler Kolloide von - in Äthern, 46
- Übergangsmetall-Kolloid/organisches Kolloid, Das System - als Initiator der Radikalpolymerisation, 47
- Übergangszustandes, Über die Geometrie des - der Claisen-Umlagerung, V 177
- Üermikroskopie, Grenzen der -, B 94
- UGI I. C 48
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 15. Band, B 138
- Ultraviolet Spectra, Interpretation of the - of Natural Products, B 138
- Umlagerungen, Die lichtinduzierten - von gekreuzt konjugierten Dienonen der Steroidreihe und ihrer Photosomeren, V 134
- Umlagerungen, Über den Mechanismus anionoider -, V 178
- Unfälle, Einige typische - aus der chemischen Industrie und ihre Lehren daraus, 561; M 49
- Unfallversicherungsanstalt; Schweizerische - in Luzern (SUV), M 49; N 131, 543
- Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, N 506
- Union Carbide Corporation, New York, N 89, 543, 569
- «Union Carbide» - Molekularsiebe werden demnächst in Frankreich hergestellt, N 89
- Università di Ferrara, Korrosionsforschungszentrum «Aldo Daccò» des Chemischen Instituts, N 352
- Università di Pavia, Istituto di Chimica Generale, 425
- Università di Perugia, Istituto di Chimica Generale, N 48, 88
- Università di Pisa, N 506
- Universität Basel, 21, 46, 339, 407, 428, 429, 465; C 396, 592; N 48, 49; V 174, 176, 178, 595

- Chemie-Dissertationen 1964, 428
- Institut für anorganische Chemie, 407, 428, 465; N 48; V 174, 176
- Institut für Farbenchemie, 46, 339, 429
- Institut für organische Chemie, 428; M 49, 172; V 178, 595
- Pharmazeutisches Institut, 429
- Physikalisch-Chemisches Institut, 21
- Physiologisch-Chemisches Institut, 429
- Universität Bern, 429, 499, 500, 501; C 48, 131, 169, 432, 466, 505, 592; M 172, 593; N 48, 88, 397, 542; V 399, 598
- Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, 499, 500, 501
- Chemie-Dissertationen 1964, 429
- Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie, 429; M 172; N 397
- Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 429
- Institut für anorganische Chemie, Radiochemisches Labor, V 598
- Institut für exakte Wissenschaften, M 593
- Theodor-Kocher-Institut, C 169
- Laboratorium für Mikroröntgenspektroskopie, 500, 501
- Medizinisch-Chemisches Institut, N 542
- Mineralogisch-Petrographisches Institut, 500; V 399
- Pharmazeutisches Institut, 429
- Physiologisches Institut, C 592
- Universität Bochum, N 593
- Universität Bonn, Organisch-Chemisches Institut, N 397
- Universität Erlangen, N 569
- Universität Frankfurt am Main, Institut für physikalische Chemie, N 352
- Universität Freiburg im Breisgau, C 432, 466, 541, 592
- Chemisches Laboratorium, V 352
- Max-Planck-Institut für Immunbiologie, C 351, 592
- Universität Fribourg, Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der -, 188
- Universität Gent, Institut für Analytische Chemie, C 592
- Universität Göteborg, Biochemisches Institut, N 542
- Universität Göttingen, Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, N 351; V 91
- Universität Halle-Wittenberg, C 47, 48, 592
- Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, N 48; V 135
- Institut für Organische Chemie, V 52
- Universität Köln, Institut für Biochemie, N 351; V 439
- Institut für organische Chemie, N 397
- Physiologisch-Chemisches Institut, C 48
- Universität Leipzig, Institut für chemische Technologie, 70
- Universität Löwen, C 592
- Universität Mainz, C 48
- Institut für Organische Chemie, 61, 113, 143, 158; M 50; V 470
- Universität Marburg an der Lahn, Chemisches Institut, N 48
- Institut für Theoretische Physik, C 592
- Physikalisch-Chemisches Institut, 322
- Physiologisch-Chemisches Institut, C 351
- Universität München, V 132
- Institut für Organische Chemie, C 48
- Universität Münster (Westfalen), Anorganisch-Chemisches Institut, N 568
- Universität Tübingen, Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, 489
- Universität Wien, C 396
- Enzym-Laboratorium, C 396
- Universität Zürich, 430; C 48, 169, 351, 466, 505, 541, 567, 592; N 131, 397, 568, 593; V 177, 597
- Anorganisch-Chemisches Institut, 430
- Chemie-Dissertationen 1964, 430
- Gerichtlich-Medizinisches Institut, C 48; V 597
- Organisch-Chemisches Institut, 430; C 592; N 568, 593; V 177
- Pharmakologisches Institut, C 541, 592; N 131, 542
- Strahlenbiologisches Institut, C 351
- Université de Clermont-Ferrand, C 592
- Université de Fribourg, 192, 429; C 131, 351, 592
- Chemie-Dissertationen 1964, 429
- Institut de chimie inorganique et analytique, 192, 429
- Institut de chimie organique, 429
- Université de Genève, 429; C 87, 169, 351, 432, 465, 505; N 48, 88, 170; V 398, 438, 468, 598
- Chemie-Dissertationen 1964, 429
- Institut de biochimie médicale, 429
- Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale, 429
- Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques, 429
- Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique, 429; V 438
- Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique, 429; V 438
- Laboratoire de chimie physique, 429
- Université de Lausanne, 44, 87, 429, 430; C 505, 541, 567; N 87, 88, 170, 351, 397, 542; V 595, 598
- Chemie-Dissertationen 1964, 429
- Ecole de Chimie, N 88, 170, 351, 397
- Institut de biochimie, 430
- Institut de chimie minérale et analytique, 87, 429; N 87
- Laboratoire de chimie organique, N 542; V 595
- Institut de Radiophysique Appliquée, 44
- Université Laval, Québec (Canada), V 507; Erratum 574
- Université Libre, Brüssel, N 88, 592
- Université de Nancy, 218
- Université de Neuchâtel, 430, 462; C 169, 567; N 48; V 474
- Chemie-Dissertationen, 430
- Institut de Chimie, 462
- Laboratoire de chimie physique, 430
- Université de Paris, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Biologique, N 48, 88
- Université de Strasbourg, Institut de Chimie, N 568, 593
- University of Arizona, C 396
- University of Cambridge, C 592
- Chemical Laboratory, 208
- University of Chicago, C 87
- University of London, Department of Chemistry, Kings College, N 351; V 508
- University of Nottingham, Chemistry Department, N 593
- University of Sheffield (England), Department of Chemistry, N 170, 351
- University of Sussex, Falmer Brighton (England), Chemical Laboratory, N 397
- University of Washington, Seattle, N 397
- Department of Biochemistry, V 173
- Unkrautbekämpfung; Kolloquium über die Anwendung von Radioisotopen bei der -, in Wien, 25. bis 29. Oktober 1965, N 170
- Unsichtbaren, Revolution im -, B 58
- Utrechter Messen, N 49, 568

V

- Vakuumkongreß; 3. Internationaler -, in Stuttgart, 28. Juni bis 2. Juli 1965, N 132
- Vakuum-Metallurgie; Internationales Symposium über -, in Brüssel, 14. bis 18. Juni 1965, N 170
- VAN DER WYK A. N 170
- Vasenmalerei, Die chemischen Grundlagen der griechischen -, V 135
- Vaudoise, Société - des Sciences Naturelles, N 88, 170, 351, 397; V 52, 132, 352, 507
- VDE/VDI-Fachgruppe Elektrisches und Wärmetechnisches Messen, N 351
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure), N 467, 506, 542, 543, 567, 568
- VDI-Bildungswerk, N 542
- VDI-Index Technischer Zeitschriften, N 467
- Verband Griechischer Chemiker, N 88
- Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 353
- Verein der Chemiker-Coloristen, Schweizerischer -, C 396; N 467, 543; V 54
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute, C 48
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI), N 467, 506, 542, 543, 567, 568
- Verein ehemaliger Textilfachschüler Zürich, V 509
- Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum, N 132
- Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, V 439
- Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Fribourg, 188

XXX

Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische -, 1; N 131, 433, 506, 568
 Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische -, V 54, 509
 Vereinigung junger Wissenschaftler, Schweizerische -, C 466
 Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische -, N 467
 Vereinigung Schweizerischer Textilfachleute, V 509
 VERELST I. J. N 351
 Verfahreningenieure, Gründung einer Fachgruppe Schweizerischer -, C 432
 Verfahrens-Ingenieure, Jahrestreffen 1965, in Nürnberg, 17. bis 20. Oktober, N 397
 Verfahrenstechnik, Fortschritte der -, Band 6, B 516
 Verfahrenstechnik; Regelung in der -, Lehrgang in Frankfurt am Main, 6. bis 11. Dezember 1965, N 542
 Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, N 397, 567
 Verkehrshaus der Schweiz, Luzern, N 88; V 510
 Verlag Chemie, Weinheim, N 132
 vernetzter Makromoleküle, Über die Strukturauflösung -, V 55
 Versammlungen, Kongresse, V 52, 89, 132, 173, 352, 398, 434, 468, 507, 544, 569, 594
 Verteilungssatz der Auxochrome, Der -, 339
 Verunreinigung der Atmosphäre durch die Abgase der Motorfahrzeuge, Vortrags-tagung in Zürich, 22. und 23. September 1965, N 466
 Vierkomponentenkondensationen, Anwendungsbereich und Mechanismus von - mit Isonitrilen, V 89
 VILLINGER P. V 509
 Vitamins and Coenzymes, B 58
 Vitamins and Hormones, B 479
 VOGEL E. N 397
 VOGLER K. N 48, 170
 Volksernährung, Lebensmittelgesetzgebung und Lebensmittelkontrolle; Eidgenössische Kommission für -, N 88
 vom '66 (Ausstellung Oberflächentechniken von Metallen), in Utrecht, 20. bis 24. September 1966, N 568
 VON SALIS A. C 396
 Vorträge, N 48, 88, 170, 351, 397, 542, 568, 593
 Voss W. C 47

W

WAGNER R. C 396
 WAGNIÈRE G. C 466
 WANDER A. C 396
 WANDER G. C 396, 432
 Dr. A. Wander AG, Bern, C 131, 396
 WANDRUSZKA, N 506
 Otto-Warburg-Medaille, C 592
 Wärmebeständigkeit von Kunststoffen, Zur -, V 471
 WASER P. G. C 541, 542, 592; N 131
 Wasser und Luft in der Raumplanung, N 88
 Wasserstoffbrücke, Untersuchungen über die - in o-Hydroxyazofarbstoffen, 224
 Wasserstoff- und Elektronen-Transfermechanismen bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, V 176
 Wasserverschmutzung und Detergentienkontrolle, N 170
 Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für -, 432; V 547
 Water and Solute-Water Interactions, B 59
 Wave Mechanical Methods, The Application of - to the Study of Molecular Properties, B 601
 WEGMANN L. N 48
 WEHRLI P. M 49
 Weichmachern, Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von - für Polyvinylchlorid, 74
 Weichmachern, Qualitative Analyse von - mittels Dünnschichtchromatographie, 77
 Weichmacher, Thermodynamische Betrachtungen des Systems Polyvinylchlorid -, 70
 WEIL R. C 592
 Weinen, Nachweis des für die Konservierung von - verwendeten Pyrokohlensäureesters, V 545
 WEISSKOPF V. E. C 432
 7. Welt-Erdölkongress, in Mexiko, April 1967, N 467
 1. Weltkongress der Ingenieur-Chemiker, in Mexico City, 17. bis 24. Oktober 1965, N 433
 WENTDORF R. H. C 432
 Werbung für pharmazeutische Produkte, N 171
 Werkstofftabellen, Dechema- -: Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, 2. Lieferung, B 181

WERNER A. C 169
 WESTPHAL O. C 592
 Wheat, Chemistry and Technology, B 442
 Heinrich-Wieland-Preis 1964, C 48
 WILBRANDT W. N 467
 WILKER P. C 505
 Williams Limited, Hounslow, Middlesex, N 398
 WINKLER W. C 432, 466
 Wirtschaft, 56, 92, 136, 180, 354, 400, 440, 476, 512, 548, 569, 599
 Wissenschaftler, Schweizerische Vereinigung junger -, C 466
 wissenschaftliche Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der -, C 48, 466, 592; V 474
 Wissenschaftspreis 1965 der Stadt Basel, C 567
 Witco Chemical Company, New York, N 569
 WOHLER V. N 467
 Friedrich-Wöhler-Preis für Physikalische und für Organische Chemie, C 47
 WOODWARD R. B. C 567
 Woodward-Forschungsinstitut, C 541

X

Xerox Corporation, Brüssel, N 593
 X-Ray, The Precession Method in - Crystallography, B 403
 Xylindein, 208

Y

Yale University, C 432

Z

Carl Zeiß, Göttingen, N 132
 Zeiß, Abteilung für optische Meßinstrumente, in Oberkochen, N 89
 Zentralnervensystem, B 444
 Zigarettenrauch, Zur pH-Bestimmung von -, V 545
 ZOLLINGER H. C 567
 Zonenschmelzen, B 96
 Zürcherischer Apothekerverein, Kantonal- und Stadt -, N 170, 542
 «Zürich-Tor», Spreitenbach bei Zürich, N 351
 Zweikanalgaschromatographie, Über den Nachweis von Pestiziden durch Kombination von - mit Spektrophotometrie, V 546

Grundlagen und Anwendungen der Strahlungschemie

Sechs Vorträge, gehalten anlässlich der von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie am 23. September 1964 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich veranstalteten Informationstagung

Grundlagen der Strahlungschemie

Von TINO GÄUMANN

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Was ist Strahlungschemie?

Für die Ausführung einer chemischen Reaktion müssen wir dem System Energie in irgendeiner Form zuführen, um die Reaktion auszulösen und allenfalls in Gang zu halten. In der Strahlungschemie wird das Reaktionssystem entweder mit hochenergetischen Photonen bestrahlt oder mit Elementarteilchen (Elektronen, Protonen, α -Teilchen) bombardiert. Die Energie dieser Photonen und Elementarteilchen ist sehr groß gegenüber der Energie der chemischen Bindung. Wird das Elektronenvolt als Energieskala benützt, so ist die Energie einer Bindung in der Größenordnung einiger eV, während die Bestrahlungsenergie ungefähr eine Million mal größer ist; sie liegt also im Gebiet von MeV. Über die Vor- und Nachteile der Anwendungen dieser hohen Energien soll Sie die vorliegende Tagung aufklären; ich möchte hier nur vorausschicken, daß es sich bei der Strahlungschemie um ein relativ junges Wissensgebiet handelt, das primär durch die Entwicklung der Atomreaktoren gefördert wurde. Wenn die Strahlungschemie sich heute weitgehend von diesen gelöst hat, so handelt es sich doch um einen Teil der Chemie, der noch in den Kinderschuhen steckt. Demzufolge ist die Anzahl der positiven und negativen Überraschungen Legion. Dies mag dem Industriemann oft Kopfzerbrechen bereiten, während für den Wissenschaftler das Abenteuer der Entdeckung einen steten Ansporn darstellt.

2. Physikalischer Vorgang der Energieabsorption

Über die physikalischen Wechselwirkungen zwischen hochenergetischen Teilchen und Materie sind wir heute recht gut im Bild. Nehmen wir vorerst ein hochenergetisches γ -Quant. Die Wechselwirkung bei der Durchstrahlung der Materie spielt sich im wesentlichen mit den Elektronen ab. Die gesamte Energie des γ -Quants kann von einem einzelnen Elektron aufgenommen werden: Das Quant verschwindet, dafür besitzt ein einzelnes Elektron nahezu die entsprechende kinetische Energie. Es wird von seinem Kern losgerissen und durchquert seinerseits die Materie. Diese Form der Energieabsorption wird photoelektrischer Effekt genannt. Die gesamte Energie des Quants verschwindet in einem Absorptions-

prozeß, dafür taucht ein Elektron mit einer entsprechenden Translationsenergie auf. Der photoelektrische Effekt ist vorab bei Energien unterhalb 0,1 MeV wesentlich.

Bei der sogenannten Compton-Wechselwirkung kommt es zu einem Zusammenstoß zwischen Quant und Elektron, das Quant wird abgelenkt und muß demzufolge aus Gründen der Impulserhaltung einen Teil seiner Energie an das Elektron abgeben. In Analogie zum photoelektrischen Effekt wird wiederum ein Elektron freigesetzt; im Gegensatz dazu bleibt aber ein Quant niedrigerer Energie erhalten.

Beginnen wir mit einem Quant von 1 MeV Energie, so wird es die ersten neun Zehntel seiner Energie über Compton-Wechselwirkung verlieren, den letzten Zehntel gibt es an ein Photoelektron ab. Im wesentlichen werden also längs der Bahn des Quants hochenergetische Elektronen freigesetzt. Diese treten als geladene Partikel ihrerseits in Wechselwirkung mit andern Elektronen und geben einen Teil an diese ab. Bis zum Schluß ist der größte Teil der Energie des Quants in kinetische Energie von Elektronen umgewandelt. Das Spektrum dieser kinetischen Energie ist sehr groß, mit andern Worten spielt es strahlungschemisch keine sehr große Rolle, welches die Anfangsenergie des Quants war.

Ich möchte hier noch auf einen speziellen Punkt hinweisen, der bei der Strahlungschemie häufig mißverstanden wird: Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie spielt sich in dem für die Strahlungschemie wichtigen Energiegebiet beinahe ausschließlich mit den Elektronen ab, d.h. es wird keine radioaktive Umwandlung vollzogen. Im Gegensatz zur Radiochemie, die sich mit den Eigenschaften radioaktiver Materie befaßt, werden die Produkte der strahlungschemischen Umsetzung nicht radioaktiv. Die Abschirmprobleme der Strahlungschemie werden einzig durch die Strahlungsart bedingt. Nimmt man die Substanz aus dem Strahlungsfeld, so ist sie nur chemisch transformiert.

3. Vergleich mit andern Energiearten

Wir wollen im folgenden zu verstehen suchen, wie einer zweiatomigen Molekel AB Energie zugeführt werden kann.

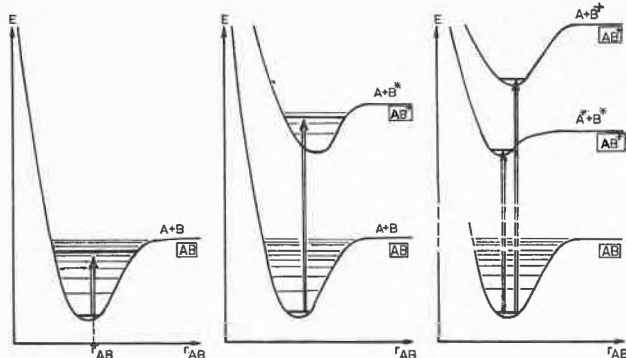


Abb. 1
Thermische Anregung

Abb. 2
Photochemische
Anregung

Abb. 3
Strahlungschemische
Anregung

Im Grundzustand wird sich die Molekel in einer Potentialmulde befinden, die durch die Potentialkurve AB und den Gleichgewichtszustand $\bar{r}_{AB}$ charakterisiert wird. Erwärmen wir die Molekel, d. h. führen wir ihr thermische Energie zu, so beginnen die beiden Kerne stärker gegeneinander zu vibrieren: Sie werden auf ein höheres Vibrationsniveau gehoben. Allenfalls reicht die thermische Energie aus, die Molekel in die beiden Radikale A und B zu dissoziieren. Die hierzu benötigte Energie nennen wir die Dissoziationsenergie der Bindung $A-B$.

Bei einem photochemischen Prozeß regen wir im Gegensatz dazu nicht die Kerne, sondern die Elektronen an: Ein Elektron wird auf eine höherenergetische Bahn gehoben, die chemische Bindung wird dadurch verändert und gibt Anlaß zu einer neuen Potentialkurve AB^* . Der Stern soll bedeuten, daß sich die Molekel in einem angeregten Zustand befindet. Die angeregte Molekel kann entweder durch Aussendung der überschüssigen Energie als Fluoreszenzstrahlung oder über innere Konversion wieder in den Grundzustand zurückfallen, wobei sie bei geeigneter Lage der beiden Potentialkurven eventuell in die beiden Bruchstücke A und B zerfällt, oder sie kann ihrerseits eine Reaktion eingehen. Wesentlich bei photochemischen Prozessen ist, daß ein definierter elektronischer Zustand erreicht wird, welcher der Absorption eines Lichtquants entspricht.

In Analogie hierzu spielt sich der strahlungschemische Prozeß ebenfalls mit den Elektronen der Molekel ab, aber die absorbierte Energie wird mehrheitlich durch Elektronen übertragen. Das grundsätzliche Bild ist also gleich wie bei photochemischen Prozessen, es werden aber verschiedene und außerdem höhergelegene Niveaux erreicht. Wie wir gesehen haben, können dabei auch Elektronen freigesetzt werden, so daß ein positives Ion zurückbleibt.

Fassen wir zusammen: Bei der thermischen Anregung manifestiert sich die Energiezunahme in der thermischen Bewegung der Kerne. Bei der photochemischen und radiolytischen Bestrahlung wird die Energie primär an ein Elektron abgegeben; es wird eine höhere Potentialkurve erreicht. Handelt es sich bei photochemischen Reaktionen um eine, wohldefinierte Potentialkurve, die

der Energie des absorbierten Lichtquants entspricht, so können bei strahlungschemischen Absorptionsprozessen prinzipiell beliebige Zustände erreicht werden, auch solche von Ionen.

4. Chemischer Vorgang der Energieabsorption

Bei der Absorption der hochenergetischen Strahlung entstehen angeregte Molekeln und Ionen, wie dies in Abb. 4 dargestellt ist. Der Vorgang der Energieabsorption benötigt eine Zeit in der Größenordnung von 10^{-15} sec, ist also sehr rasch gegenüber der Kernbewegung. Die angeregte Molekel AB^* kann unter Aussendung der Fluoreszenzstrahlung $h\nu$ in den Grundzustand zurückfallen; sie kann Reaktionen unter Bildung von Produkten eingehen oder in zwei Radikale A und B zerfallen.

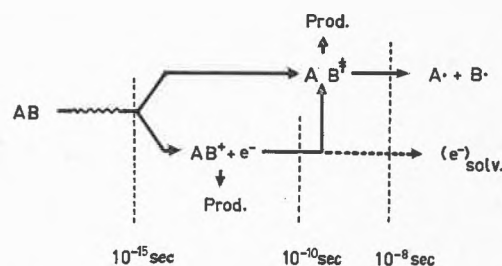


Abb. 4. Reaktionsmöglichkeiten für eine bestrahlte Molekel

Im flüssigen Zustand ist die Lebensdauer des Ions auf etwa 10^{-10} sec begrenzt, da das Elektron im allgemeinen nicht aus dem Coulomb-Feld des positiven Ions entweichen kann und rasch wieder unter Bildung einer angeregten Molekel eingefangen wird. Eine Ausnahme bilden bestimmte Verbindungsklassen, wie z. B. Wasser und niedere Alkohole. Hier wird das Elektron vom Lösungsmittel solvatisiert und hat eine Lebensdauer bis zu einigen hundert Mikrosekunden. Die Untersuchungen der Reaktionen dieses solvatisierten Elektrons stellen momentan wissenschaftlich eines der wichtigsten und aufregendsten Gebiete der Strahlungschemie dar. Das positive Ion kann – speziell in Gasphase – die aus der Massenspektroskopie wohlbekannten Ionenmolekülreaktionen eingehen. Nach etwa 10^{-8} sec bleiben als Reaktionspartner einzig die Radikale A und B und allenfalls noch Molekel in Triplettzuständen übrig.

Eine Molekel hat also prinzipiell die Möglichkeit, in drei verschiedenen Zuständen zu reagieren:

1. im angeregten Zustand,
2. als Ion,
3. als Radikal.

5. Spezielle Probleme der Strahlungschemie

5.1. Der G-Wert

In der Photochemie ist es üblich, die Quantenausbeute als Maß für Induzierung einer Reaktion zu verwenden. Dies ist in der Strahlungschemie nicht möglich, da ein

einzelnes Quant sehr viele chemische Reaktionen induziert. Statt dessen wird der G -Wert verwendet, der angibt, wie viele Molekel einer bestimmten Sorte pro 100 eV absorbiertener Energie gebildet werden. Ein $G(\text{H}_2) = 5$ besagt beispielsweise, daß pro 100 eV absorbiertener Energie fünf Wasserstoffmolekel produziert werden. Für normale Produkte sind G -Werte zwischen 1 und 5 üblich. Da die Energie einer chemischen Bindung etwa 4 eV beträgt, müssen Reaktionen mit G -Werten größer als 25 Kettenreaktionen sein, welche die Strahlung nur als Zündung benötigen. In solchen Fällen werden häufig G -Werte von einigen Zehntausend erreicht. Der Wegfall eines Katalysators und die freie Wahl der Reaktionstemperatur sprechen bei solchen Reaktionen häufig für die Verwendung hochenergetischer Strahlung. Strahlungstabile Substanzen, wie z.B. Biphenyl, besitzen G -Werte für die Zersetzung ($G[\text{-Biphenyl}]$) von etwa 0,3.

5.2. Die absorbierte Dosis

Als Einheit der integrierten Dosis hat man das rad definiert: 1 rad entspricht einer Energieabsorption von 100 erg/g. Dies ist für die meisten Prozesse eine sehr kleine Menge, statt seiner wird das krad (10^3 rad) oder das Mrad (10^6 rad) verwendet. Als Faustregel gilt, daß bei einem Prozeß mit einem G -Wert von 1 und einer absorbierten Dosis von 1 Mrad 1 μ Mol pro Gramm Substanz gebildet wird. Außer bei Kettenreaktionen sind demzufolge recht hohe Dosen notwendig. Diese werden aber in den meisten Fällen mit Beschleunigern erreicht, deren Dosen leichter in kWh angegeben werden können. Die diesbezüglichen Umrechnungsfaktoren sind:

1 kWh = $3,6 \cdot 10^6$ Joule = $3,6 \cdot 10^{13}$ erg = $360 \cdot w \cdot \text{Mrad}$, wobei w das Gewicht (in kg) des Materials bedeutet, das die Energie absorbiert hat.

5.3. Einfluß der Strahlungsart

Der Verlauf der chemischen Reaktion ist nicht ganz unabhängig von der Art der verwendeten Strahlung, da diese nicht kontinuierlich absorbiert wird. Energieportionen, deren Größe im Mittel vielleicht 100 eV beträgt, werden in einem kleinen Volumen, dem primären mikroskopischen Reaktionszentrum, deponiert. Wenn wir unsere Substanz mit γ -Quanten durchstrahlen, werden wir durch die ganze Substanz hindurch eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung der einzelnen Reaktionszentren (Abb. 5) haben, deren Durchmesser 50 Å und deren mittlerer Abstand einige tausend Ångström betragen mag. Bei der Bestrahlung mit Elektronen wird das gleiche Reaktionsgeschehen beobachtet, nur spielt sich dieses entsprechend der geringeren Eindringtiefe der Elektronen in einer dünneren Schicht der zu bestrahlenden Substanz ab. Gegenüber Elektronen ist die Geschwindigkeit geladener Kerne infolge ihrer größeren Maße viel kleiner. Das hat zur Folge, daß die einzelnen Reaktionszentren näher zusammenrücken, im Fall von α -Teilchen überlappen sie sich unter Bildung eines Reaktionszylins.

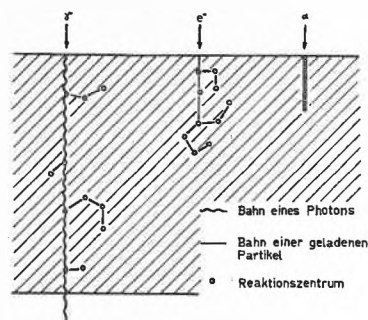


Abb. 5. Absorption hochenergetischer Strahlung in Materie

ders. Rasche Reaktionen kurzlebiger Teilchen werden sich in diesen Reaktionszonen abspielen, während langsame Reaktionen, z.B. ein Teil der Radikalreaktionen, einer homogenen Verteilung in Lösung entsprechen. Rücken die Reaktionszentren näher zusammen, können zwei kurzlebige Teilchen aus benachbarten Reaktionszentren miteinander in Reaktion treten. Die Bestrahlung mit geladenen Kernen hat daher zur Folge, daß Reaktionen kurzlebiger Teilchen gegenüber den Gleichgewichtsreaktionen der Radikale favorisiert werden.

5.4. Energie- und Ladungstransfer

Es ist nicht immer so, daß dasjenige Molekül, das eine Energieportion aufgenommen hat, schließlich Träger der chemischen Reaktion sein wird. Handelt es sich um ein Ion, so kann es seine Ladung auf eine Molekel mit niedrigerem Ionisationspotential übertragen. Die Molekelart mit dem tiefsten Ionisationspotential ist dann gewissermaßen der Schwarze Peter, der mit seiner positiven Ladung sitzenbleibt und die Reaktion ausführen muß. Dasselbe kann auch von elektronischen Anregungszuständen und Radikalen gesagt werden. Dies bedeutet, daß die Energie wohl vom Lösungsmittel aufgenommen wird, daß aber schließlich eine gelöste Substanz der Reaktionsträger ist. Wenn sie in kleiner Konzentration vorliegt, kann so allenfalls auch bei kleinen Dosen die Ausbeute, bezogen auf diese Substanz, sehr gut sein. Von dieser Energieübertragung wird beispielsweise bei den flüssigen Szintillatoren Gebrauch gemacht. Solche Übertragungen sind auch in der Photochemie bekannt, da aber in der Strahlungschemie bedeutend mehr hochgelegene Zustände erreicht werden, ist auch die Zahl der Möglichkeiten größer.

6. Zusammenfassung

Ich versuchte Ihnen zu zeigen, welches die Grundlagen der Strahlungschemie sind. Als Reaktionspartner werden elektronisch angeregte Molekeln, Ionen und Radikale erzeugt. Infolge der hohen Energie der einfallenden Strahlung können eine Vielzahl von hochgelegenen Energieniveaus der Molekeln erreicht werden. In den einzelnen Reaktionszentren der primären Energieabsorption ergeben sich infolge der hohen Konzentration

solcher energiereicher Molekeln Möglichkeiten zu Reaktionen, die nicht dem thermischen Gleichgewicht entsprechen. Für Reaktionen außerhalb dieser primären Reaktionszonen gelten die normalen Gesetze der chemischen Kinetik. Da der Vorgang der Energieabsorption temperaturunabhängig ist, kann die Temperatur des Systems den Sekundärreaktionen angepaßt werden. Durch die Wahl von Strahlungsart und -energie kann der Ort und die Art der Reaktion variiert werden. Es mag scheinen, daß die Vielzahl der Möglichkeiten in einem System in einer Vielzahl der Produkte resultiert. Die weiteren Ausführungen des heutigen Tages werden Ihnen zeigen, daß die Anzahl der in einem speziellen Fall eingeschlagenen Reaktionswege diejenige üblicher chemischer Reaktionen oft nicht übersteigt und daß in manchen Fällen eine verblüffende Einheitlichkeit des Reaktionsgeschehens beobachtet werden kann.

Ich möchte auch an dieser Stelle dem Schweizerischen Nationalfonds für die großzügige Unterstützung unserer strahlungsschemischen Arbeit herzlich danken.

7. Literatur zum Thema

- H. MOHLER (Herausgeber), *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen*, Sauerländer, 1958.
 J. J. HARWOOD, H. H. HAUSNER, J. G. MORSE und W. G. RAUCH (Herausgeber), *The Effects of Radiation on Materials*, Reinhold Publ. Corp., 1958.
 A. CHARLESBY, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, 1960.
 A. J. SWALLOW, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon Press, 1960.
 A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, 1962.
 J. F. KIRCHNER und R. E. BOWMAN (Herausgeber), *Effects of Radiation on Materials*, Reinhold Publ. Corp., 1964.
 J. W. T. SPINKS und R. J. WOODS, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, 1964.

Strahlungsquellen für Forschung und Industrie

Von F. MÜNZEL

INRESCOR – Internationale Forschungs-Gesellschaft, Schwerzenbach (Schweiz)

In der vorliegenden Abhandlung soll über Quellen gesprochen werden, die ionisierende Strahlung erzeugen und heute in der Forschung und Technik auf den Gebieten der Strahlungschemie, der Lebensmittelkonservierung und der Sterilisation Anwendung finden. Dabei werden einerseits radioaktive Quellen, die z. B. als Strahler Kobalt-60, Cäsium-137 oder Strontium-90 enthalten, und andererseits elektrische Anlagen zur Erzeugung energiereicher Strahlen besprochen werden. Was die letzteren anbetrifft, interessieren hier vor allem die Anlagen zur Erzeugung beschleunigter Elektronen.

Ausgefallene Quellen auf dem Gebiete der Alpha-, Beta- oder Gammastrahlung sowie große, energiereichere Maschinen, die nur der Erforschung atomarer Teilchen dienen, müssen hier unerwähnt bleiben. Für Anlagen, die der industriellen Bestrahlung von Verbrauchsgütern dienen sollen, ergibt sich überdies eine natürliche Abgrenzung dadurch, daß Teilchenenergien über 7 bis 8 Millionen Elektronvolt Kernumwandlungsprozesse auslösen und unerwünschte Radioaktivität im Substrat zu erzeugen vermögen.

Die gegebene Darstellung kann im vorliegenden Umfang auch keine lückenlose Aufzählung und Beschreibung aller bekannten Quellenarten sein. Sie zielt, neben der Beschreibung der wichtigsten Quellen, vor allem darauf hin, einen Beitrag zur Beantwortung der grundlegenden Frage zu geben, inwieweit von Substrat und Zielsetzung her der Einsatz von Isotopenquellen einerseits, bzw. von elektrischen Strahlungserzeugungs- und Beschleunigungsanlagen andererseits, beeinflußt wird.

Ganz am Rande werden auch die sich heute abzeichnenden technischen Möglichkeiten und ökonomische Fragen der Strahlungsanwendung berührt werden.

1. Radioaktive Quellen

1.1. Reaktoren

Die direkte Verwendung der Strahlung eines Reaktors für Bestrahlungszwecke ist, der heterogenen Natur der im Reaktor erzeugten Strahlung wegen, wenig zweckmäßig. Neben den erwünschten Gammastrahlen treten hier außerdem stets Neutronen breiter Energieverteilung auf. Diese reagieren mit zu (n, γ) -Reaktionen befähigten Elementen im Behandlungsgut und führen so zu unerwünschter Radioaktivierung.

Dieser Schwierigkeit versucht man durch spezielle Reaktorkonstruktionen zu begegnen. Hier ist vor allem das in Amerika entwickelte Prinzip zu nennen, einen Reaktor neben der Wärme und Energieerzeugung zu einer Großbestrahlungsanlage auszubauen, indem in speziellen Umlaufsystemen aktivierbare Kühlflüssigkeiten, wie z. B. Natrium, nach der Aktivierung im Reaktor außerhalb desselben als Quelle verwendet werden. Das dieser Idee zugrundeliegende Prinzip ist aus Abb. 1 kenntlich.

Dieses Prinzip erfordert jedoch neben der enormen Investition für den Reaktor zusätzliche und kostspielige Schutzmaßnahmen in Zusammenhang mit der umgepumpten, als Strahler verwendeten Kühlflüssigkeit. Ein weiteres Problem ist dadurch gegeben, daß hier lang-

Tabelle 1. Radioisotope, die in Strahlungsquellen Verwendung finden

Isotope	Halbwertszeit	Art und Energie hauptsächlichlicher Strahlen (in MeV)	Ungefähre Kosten pro Curie (in Dollar)
<i>Natürliche Isotope:</i>			
Polonium-210	138 Tage	α , 5,304 (100%) γ , 0,8 (0,0012%)	150
Radium-226	1620 Jahre	α , 4,777 (94,3%) α , 4,589 (5,7%) γ , 0,188 (4,0%)	20000
Radon-222	3,83 Tage	α , 5,49	—
<i>Künstliche Isotope:</i>			
Cäsium-137	30 Jahre	β , 1,18 (max.) (8%) β , 0,52 (max.) (92%) γ , 0,6616 (82%)	5
Kobalt-60	5,27 Jahre	β , 0,314 (max.) γ , 1,332 γ , 1,173	1–4
Wasserstoff-3 (Tritium)	12,26 Jahre	β , 0,018 (max.)	7–30
Phosphor-32	14,22 Tage	β , 1,710 (max.)	0,70
Strontium-90	28 Jahre	β , 0,544 (max.)	7,50
Yttrium-90	64 Std.	β , 2,25 (max.)	0,93
Schwefel-35	87,2 Tage	β , 0,167 (max.)	1,50

und kurzlebige Isotope entstehen und die Strahlungsintensität nur schwer in ein konstantes Gleichgewicht zu bringen ist.

Daneben sind einige spezielle Reaktoranwendungen zur Auslösung chemischer Reaktion bekanntgeworden. Zu nennen wäre hier der luftgekühlte Uran-235-Reaktor von HARTECK und DONDES¹ und von COEKELBERG² zur

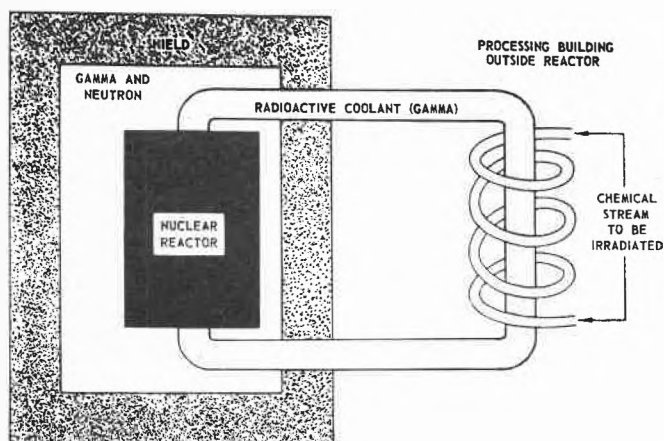


Abb. 1. Schema eines Reaktors, dessen aktivierbare Kühlflüssigkeit nach Aktivierung im Reaktor außerhalb desselben für Bestrahlung Verwendung findet (R.I. LEININGER, Atomic Energy and Chemical Reaction, Batelle Techn. Rev. 6 [1957] 3)

¹ P. HARTECK und S. DONDES, Fixation of Nitrogen by Ionizing Radiation as Nitrogen Dioxide and Nitrous Oxide, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 619.

² A. COEKELBERG, A. CRUCQ, J. DECOT, A. FRENNET, G. LIENHARD und L. TIMMERMANN, Catalyse sous irradiation en présence de solides non métalliques, *Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Sources*, Salzburg, 27–31 May 1963, Vol. 2, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 3–23.

Herstellung von nitrosen Gasen aus Luft und der Versuch von DAWSON und MOSELEY³, Fission-Recoil-Fragment-Energie in einem mit Wassergas gekühlten Normalreaktor zur Erzeugung von Formaldehyd auszunutzen.

Nach dem heutigen Stand der Technik hat der Reaktor, neben seiner primären Bedeutung als Energiequelle, bezüglich der Bestrahlungstechnik jedoch vor allem Wichtigkeit als Hilfsmittel zur Produktion radioaktiver Isotope. Diese fallen in Form ausgekühlter Brennelemente oder mehr oder weniger reiner Isotope an, die aus Brennelementen oder Bremsmaterial isoliert werden. Die bekanntesten auf diese Weise gewonnenen Isotopenstrahler sind die bereits erwähnten Strontium-90, Cäsium-137 und Kobalt-60. In Tabelle 1 sind die wesentlichsten der bekannten natürlichen und künstlichen Radioisotope zusammengestellt.

Es ist aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, daß die drei genannten Isotope wegen ihrer relativ langen Halbwertszeiten und ihrer günstigen Preise in erster Linie für Isotopenquellen in Frage kommen. Das billige, γ -Strahlen von 1,1/1,3 MeV liefernde Kobalt-60 wird in Form des Metalls in stahlenkapsulierten Pillen in den Handel gebracht. Es hat den Nachteil der relativ kurzen Halbwertszeit von nur 5,2 Jahren. Das gemischte β -, γ -Strahlen der Energie von 0,6 MeV abgebende Cäsium-137 wird als Sulfat oder Nitrat in Pillen oder Pulverform in Stahl eingeschlossen gehandelt. Es hat wohl einen höheren Einheitspreis als Kobalt-60, weist dafür jedoch

³ C.G. EDWARDS und F. MOSELEY, *The Production of Chemicals from Reactors: I. The Fixation of Atmospheric Nitrogen by Fission Fragments*, Atomic Energy Research Establishment, Harwell (Berks.), October 1958, Rep. AERE-C/R-2710.

eine rund 6 mal längere Halbwertszeit auf. Das β -Strahlen der Energie 0,6 MeV liefernde Strontium-90 kam erst neuerdings in den Handel. Es hat wohl eine relativ lange Halbwertszeit von 19 Jahren, sein Preis ist jedoch für die praktische Verwendung noch etwas zu hoch.

1.2. Isotopenquellen

Es ist unmöglich, im Rahmen dieser Zusammenfassung auf alle verfügbaren Isotopenquellen einzugehen. Es soll hier versucht werden, eine Auswahl der gebräuchlichsten Quellenkonstruktionen zu beschreiben, die heute in Forschung und Praxis Verwendung finden.

Als sehr handliches, wenn auch beschränktes Hilfsmittel für Laboratoriumsuntersuchungen haben sich die von einigen Firmen angebotenen, nicht freilegbaren Quellen bewährt. Es handelt sich hierbei im Prinzip um Quellen, in denen eine in ihren Maßen fixierte Bestrahlungskammer nach Beladung mechanisch in die Bestrahlungszone eingefahren wird. Der Isotopenstrahler ist heute noch in den meisten Fällen Kobalt-60, das in einem für den Umgebungsschutz genügenden Mantel fest montiert ist. Ein Beispiel für eine derartige Quelle stellt die «Gammacell 220» der Atomic Energy of Canada Ltd. dar, die in Abb. 2 gezeigt ist. Die Füllung derartiger Quellen ist in der Regel zwischen 1000 bis 30000 Curie.

Die Begrenzung dieser Bestrahlungsquellenart ergibt sich aus der Fixierung des Bestrahlungsraumes, die Änderungen der Intensität nur in sehr begrenztem Rahmen zuläßt. Der Preis derartiger Quellen bewegt sich zwischen 100000 bis 150000 Franken, je nach Beladung. Flexibler bezüglich der Änderung der Intensität erweisen sich freilegbare Isotopenquellen, die für Laboratoriumsver-

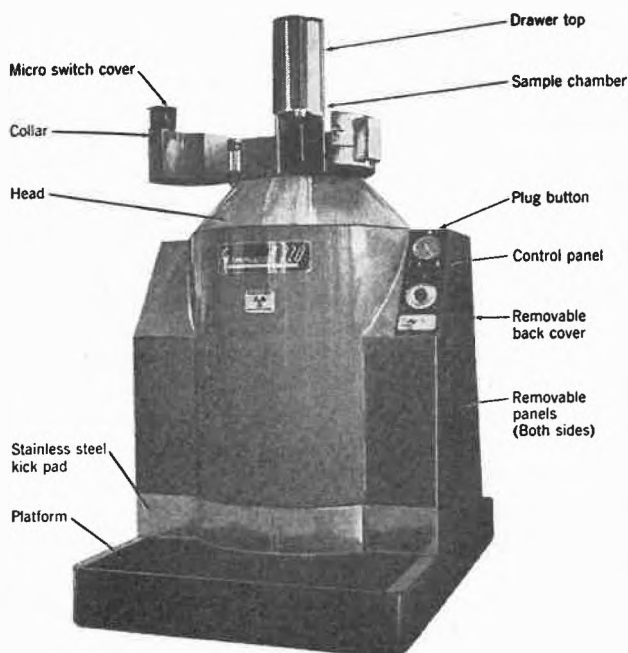


Abb. 2. Gammacell 220 der Atomic Energy of Canada Ltd.

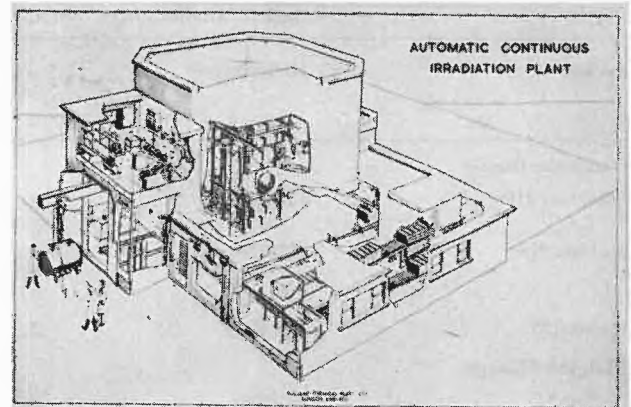


Abb. 3. Schnitt der Isotopenbestrahlungsanlage der Ethicon Ltd. in Edinburgh

wendung zum Teil von den Strahlenlaboratorien selbst gebaut bzw. von einer Anzahl Firmen kommerziell angeboten werden. Auch die heute im Betrieb stehenden kommerziellen Isotopenbestrahlungsquellen mit Beladungen bis zu 1000000 Curie sind alle freilegbare Quellen. Als Beispiel einer solchen Installation zeigen die Abbildungen 3 und 4 die stationäre Anlage, die 1963 von der Nuclear Chemical Plant Ltd. für die Ethicon Ltd. in Edinburgh aufgestellt wurde.

Die Quelle ist für eine maximale Kapazität von 150000 Curie Kobalt-60 konzipiert. Sie ist durch eine Normalbetonwand von 2,25 m abgeschirmt. Die speziellen Transporteinrichtungen, die Gesamtkonzeption und die Quellenanordnung sind aus den Darstellungen ersichtlich. Die Quelle selbst kann in Betonkammern versenkt und mit Blei abgedeckt werden, so daß der Bestrahlungsraum zu Servicearbeiten betretbar ist. Bei Quellenaustausch oder Erneuerung ist eine Versenkung der Quelle in Transportbehältern möglich. Die Anlage dient der Strahlensterilisation medizinischer Wegwerfartikel. Der Preis der Installation wird mit etwa 7000000 Franken angegeben. Die gleiche Gesellschaft betreibt daneben eine zweite 50000-Curie-Installation in Slough in Südengland.

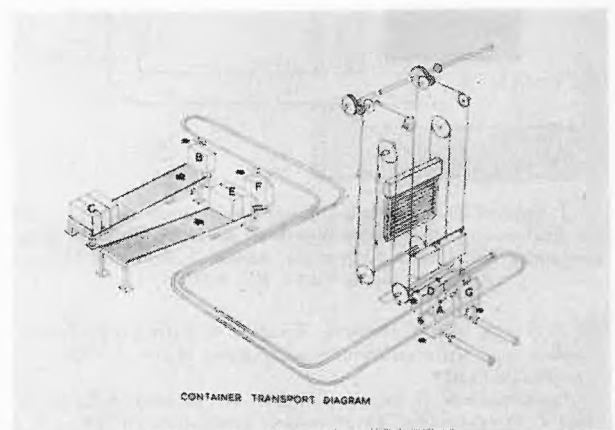


Abb. 4. Schematische Darstellung des Transportsystems der Isotopenbestrahlungsanlage der Ethicon Ltd. in Edinburgh

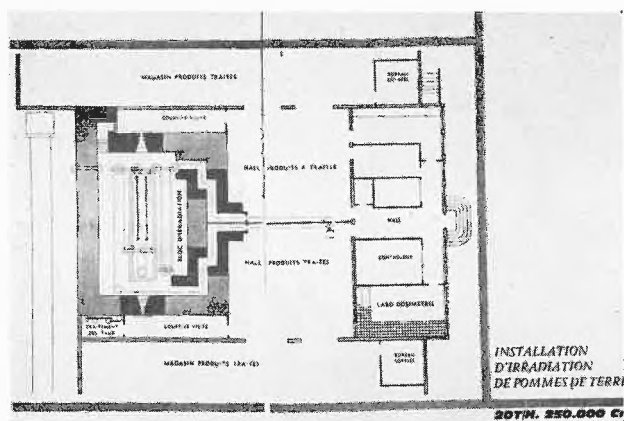


Abb. 5. Schema der Isotopenbestrahlungsanlage für Kartoffeln des Centre Lyonnais d'Applications Atomiques, Lyon

Als weiteres Beispiel einer stationären Quelle ist in Abb. 5 die Anlage des Centre Lyonnais d'Applications Atomiques gezeigt.

Sie ist für maximal 1 000 000 Curie Kobalt-60 geplant und operiert zurzeit mit 45 000 Curie. Sie dient der Kartoffelbestrahlung zur Verminderung der Keimung während des Lagerns und erlaubt derzeit die Behandlung von etwa 3 bis 4 t/Std.

Eine interessante Entwicklung stellt die bewegliche Kartoffelbestrahlungsanlage der Atomic Energy of Canada Ltd. dar (vgl. Abb. 2 im Beitrag von H. MOHLER). Die Quelle enthält 18 000 Curie Kobalt-60 und ist auf einem mit Zugmaschine beweglichen Wagen montiert. Innerhalb des feststehenden Schutzschildes aus Blei rotiert ein Innenzylinder, der total 4×2 Schachteln Kartoffeln um die stabförmige Quelle bewegt. Die Quelle vermag pro Stunde 1 t Kartoffeln zu bestrahlen. Während der ersten Kampagne im Winter 1961/62 hat die Quelle in Kanada etwa 6500 km zurückgelegt, und es wurden hierbei 350 t Kartoffeln mit Erfolg bestrahlt. Die Quelle wird samt Bedienungspersonal an Interessenten ausgeliehen.

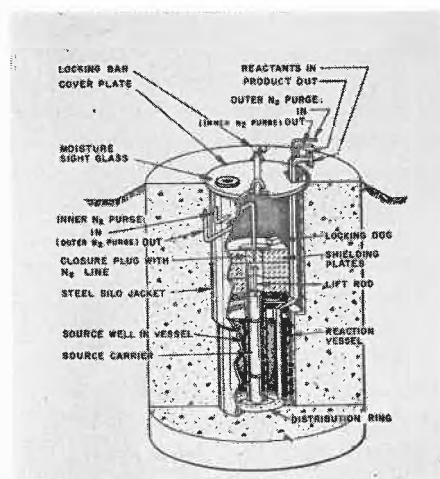


Abb. 6. Schema der Dow-Chemical-Äthylenbromidanlage

Als letztes Beispiel soll noch auf die Einrichtung der Dow Chemical Corporation zur Bromierung von Äthylen zu Äthylenbromid hingewiesen werden. Diese stellt eine erste Anwendung der Durchführung einer strahlen-induzierten chemischen Reaktion dar. Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 6 gezeigt.

Die Quelle enthält 1800 Curie Kobalt-60 und kann aus einem Betongehäuse in einen Reaktionskessel von etwa 200 l eingetaucht werden. Dabei kommt die Quelle selber nicht in Berührung mit den Reaktionsprodukten. Die Ausbeute beträgt 98 bis 100%. Die Reaktion verläuft kontinuierlich und wird bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Quelle benötigt jährlich einen Ersatz von Kobalt zum Preis von etwa 360 Dollar, was durchaus im Kostenbereich anderer Radikalkatalysatoren liegt. Dow erhält sehr reines Bromid, welches den Anforderungen für viele Zwecke direkt genügt. Die Herstellungskosten liegen in einem Bereich, der mit anderen Verfahren, die weniger gute Ausbeuten und weniger reine Endprodukte liefern, durchaus konkurrieren kann. Dow zeigt sich daher sehr optimistisch für direkte chemische Prozesse basierend auf Bestrahlungsinittierung.

1.3. Akzeleratoren

Die Diskussion der Teilchenbeschleuniger soll sich, wie eingangs erwähnt, auf die Elektronenakzeleratoren beschränken. Auch hier kann nicht auf alle Typen eingegangen werden. Es sollen anhand ausgewählter Beispiele die Charakteristika der wichtigsten Beschleunigerarten herausgestellt werden.

Für den industriellen Einsatz sind die gebräuchlichsten Typen: Der Van-de-Graaff-Akzelerator, der Kaskadenbeschleuniger, der Dynamitronbeschleuniger und der

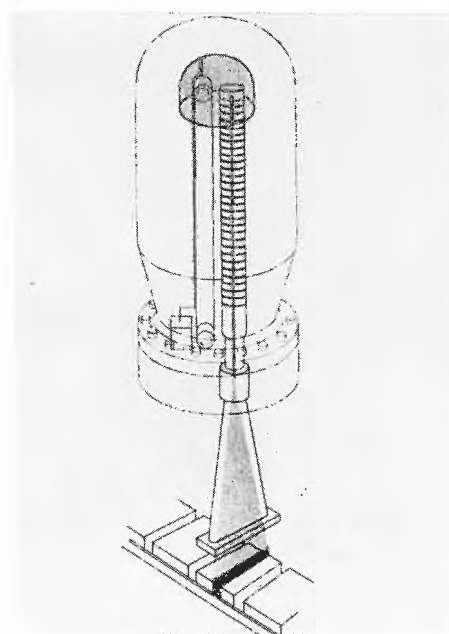


Abb. 7. Schema eines Van-de-Graaff-Akzelerators (mit angebautem Scanner)

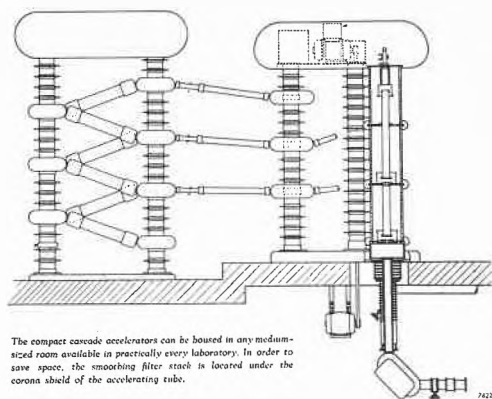


Abb. 8. Schema eines Kaskadenbeschleunigers

Insulated-Core-Transformator einerseits und die Linear-Akzeleratoren andererseits.

Die Anlagen der erstgenannten Gruppe beruhen auf dem Prinzip der Beschleunigung durch elektrostatische Felder. Die Unterschiede zwischen Van de Graaff, Kaskadenbeschleuniger, Dynamitronbeschleuniger und Insulated-Core-Transformator liegen in der Art des Aufbaues des elektrostatischen Beschleunigungsfeldes für die aus der allen gemeinsamen Elektronenkanone freigemachten Elektronen. Im Van-de-Graaff-Beschleuniger erfolgt der Aufbau des Beschleunigungsfeldes durch ein mechanisches Transportband, welches aufgesprühte Ladung auf der Oberfläche eines halbkugeligen Domes akkumuliert. Von dort fließt die Ladung über ein rohrförmiges Entladungssystem, in dessen Feld die in der Kanone freigemachten Elektronen beschleunigt werden, wie dies in Abb. 7 veranschaulicht ist.

Im Kaskadenbeschleuniger erfolgt die Beschleunigung der in der Elektronenkanone freigemachten Elektronen durch ein Hochspannungsfeld, welches mit einer Vervielfachungsschaltung nach GREINACHER aufgebaut wird, wie dies Abb. 8 zeigt.

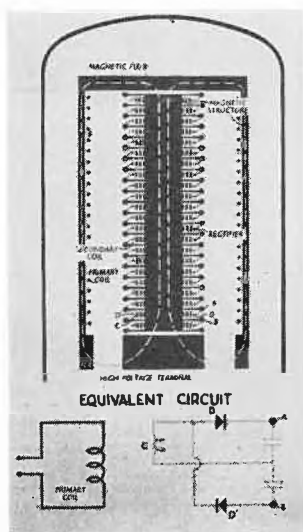


Abb. 9. Schema eines Linearakzelerators

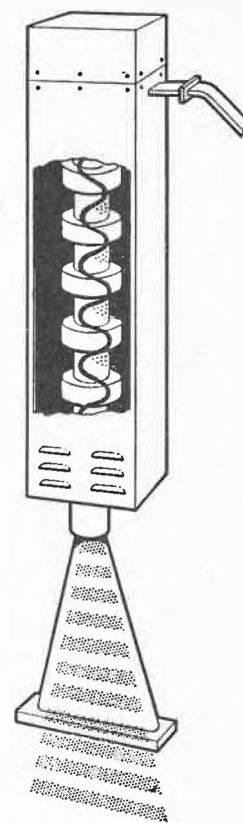


Abb. 10. Schnitt eines Insulated-Core-Transformators

Das Dynamitron stellt eine Abart des Kaskadenbeschleunigers dar. Es verwendet anstelle einer thermischen Elektronenkanone eine Hochfrequenzelektronenquelle.

Im Insulated-Core-Transformator werden die einer thermischen Elektronenkanone entnommenen Elektronen durch ein elektrostatisches Feld beschleunigt, welches durch einen Transformator aufgebaut wird, dessen Kern in voneinander isolierte Segmente aufgeteilt ist. Das Prinzip dieser Art des Aufbaues des Beschleunigungsfeldes ist in Abb. 9 gezeigt.

Für all diese Beschleunigertypen gibt es offene und in mit Kohlendioxyd, Stickstoff und Schwefelhexafluorid gefüllte Drucktanks eingebaute Ausführungen des Hochspannungssystems. Letzteren ist im praktischen Gebrauch der Vorrang zu geben, da die Drucktankauführungen raumsparender und überschlagsfrei sind.

Der Linearbeschleuniger unterscheidet sich prinzipiell dadurch von obigen Anlagen, daß die Beschleunigung der Elektronen nicht von einem elektrostatischen Feld, sondern mittels einer Radiofrequenzwelle erfolgt. Dieses Prinzip ist in Abb. 10 skizziert.

Alle diese Anlagen erzeugen einen Punktstrahl, der für technische Anwendung durch einen elektromagnetischen Wechselfeldscanner auf eine Strichfläche ausgedehnt werden muß. Der Aufbau eines Scanners ist aus der Abb. 7 ersichtlich. Die Beschleunigungsstrecke und die Scannereinrichtung müssen unter Hochvakuum von un-

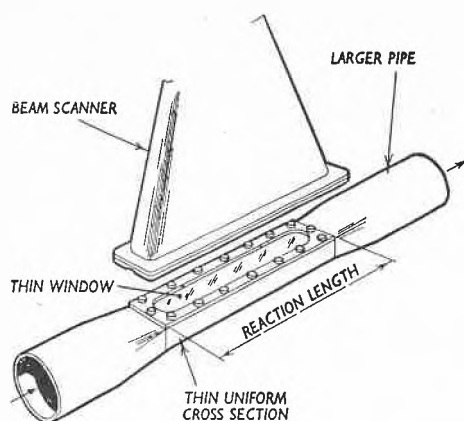


Abb. 11. Schematische Darstellung einer Flußbestrahlungsvorrichtung im Verbund mit dem Scanner eines Akzelerators

ter 10^{-6} mm stehen, um die Elektronenverluste durch Bremsung zu verringern. Zum Abschluß des Scanners ist ein gekühltes Austrittsfenster nötig. In der Regel finden heute dünne Aluminiumfolien bzw. Titanfolien als Fenstermaterialien Verwendung. Die Fensterfrage ist heute noch eines der kritischsten Probleme der Dauerbetriebsfähigkeit eines industriellen Akzelerators. Einerseits muß das Fenster des Hochvakuums wegen genügend stabil und andererseits für die Strahlung genügend durchlässig sein. Heute sind Scanner mit bis 1,20 m Breite bekannt, die den Strahl mit Frequenzen von 200 bis 3000 Hertz bewegen. Für die Durchstrahlung von Flüssigkeiten, wie Fruchtsäften, Milch oder ähnlichem, können mit dem Scannerfenster verbundene Durchlaufrohre benutzt werden, wie dies Abb. 11 zeigt.

Die verschiedenen Akzeleratortypen unterscheiden sich aufgrund ihres Bauprinzips auch in der Flexibilität bezüglich der unabhängigen Änderung der Strahlintensität und Strahlenergie. Während Kaskade, Dynamitron und Insulated-Core-Transformator in den Grenzen der Anlagekonstruktion in dieser Hinsicht sehr flexibel sind, sind beim Van-de-Graaff- und Linearakzelerator Zahl der Elektronen und Beschleunigungsgrad voneinander abhängig. Der Linearakzelerator ist besonders geeignet für hohe Strahlenergie (über 4 MeV) bei relativ niedriger Intensität. Der Van de Graaff hat eine obere praktische Energiegrenze bei 4 MeV und kann bis jetzt nur für maximale Leistung von 3 kW ökonomisch gebaut werden. Kaskade, Dynamitron und Insulated-Core-Transformator eignen sich für den Energiebereich bis zu etwa 3 MeV, erlauben jedoch sehr hohe Leistung bis derzeit maximal 65 kW. Heute besteht für industrielle Anwendung eindeutig eine Tendenz in Richtung Teilchenenergie zwischen 0,5 bis 3,0 MeV und Strahlleistungen bis zu 100 kW, der die drei letztgenannten Akzeleratortypen entgegenkommen.

Beispiele für industrielle Installationen, in denen Akzeleratoren zu Bestrahlungszwecken im praktischen Einsatz stehen, sind die Einrichtungen der W. R. Grace

zur Herstellung von Polyäthylenschumpffolien mittels Strahlenvernetzung, die heute mit Insulated-Core-Transformatoren der High Voltage Engineering Corp. ausgerüstet sein sollen. Weiter wären zu nennen die Einrichtungen der High Voltage Engineering Corp. in Burlington (Mass., USA), und bei Leybold & Co. in Köln, die Lohnbestrahlung an medizinischen Wegwerfartikeln, Polyäthylenvernetzung und anderes durchführen. Diese Installationen sind mit Van-de-Graaff- und Insulated-Core-Transformatorenanlagen ausgestattet. Einen Eindruck des Aufbaues einer Bestrahlungseinheit im Betrieb der Electronized Chemicals Corp., Burlington, in der vier derartige Anlagen nebeneinander aufgestellt sind, vermittelt Abb. 12.

Eine weitere Installation mit zwei Dynamitronanlagen ist in Paris im Adany Research Laboratory für Lohnaufträge und Forschung im Betrieb. Die Ethicon Hospital Corp. betreibt in Kalifornien eine Anlage mit Linearakzeleratoren für Sterilisation medizinischer Wegwerfartikel. Ähnliche Installationen werden in England durch Becton Dickinson Co. und Smith & Newpew Ltd. betrieben. Eine Versuchsanlage zu Polymerisationsstudien soll bei der Toyo Rayon Co. in Japan im Betrieb sein.

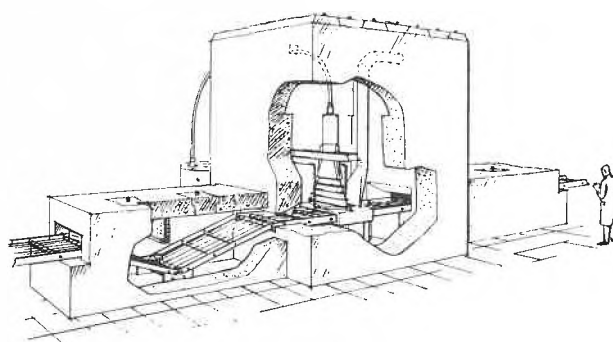


Abb. 12. Schema einer Akzelerator-Bestrahlungsanlage der Electronized Chemicals Corp. (Tochtergesellschaft der High Voltage Engineering Corp.)

2. Vergleich der Einsatzmöglichkeiten von Isotopenstrahlern und Akzeleratoren

Im praktischen Einsatz stehen heute miteinander in Konkurrenz die γ -Strahlung der Cäsium-137 und Kobalt-60-Isotopenquellen und die mittels Akzeleratoren erzeugten beschleunigten Elektronenstrahlen. Die Einsatzmöglichkeiten der beiden Strahlenarten finden ihre Begrenzung durch die verschiedene Natur der γ - und Elektronenstrahlung einerseits und deren Beziehung zu der Art des Bestrahlungsgutes bzw. der gestellten Zielsetzung.

Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden Strahlenarten dadurch, daß die γ -Strahlung eine energiereiche Photonenstrahlung darstellt, während die Elektronen-

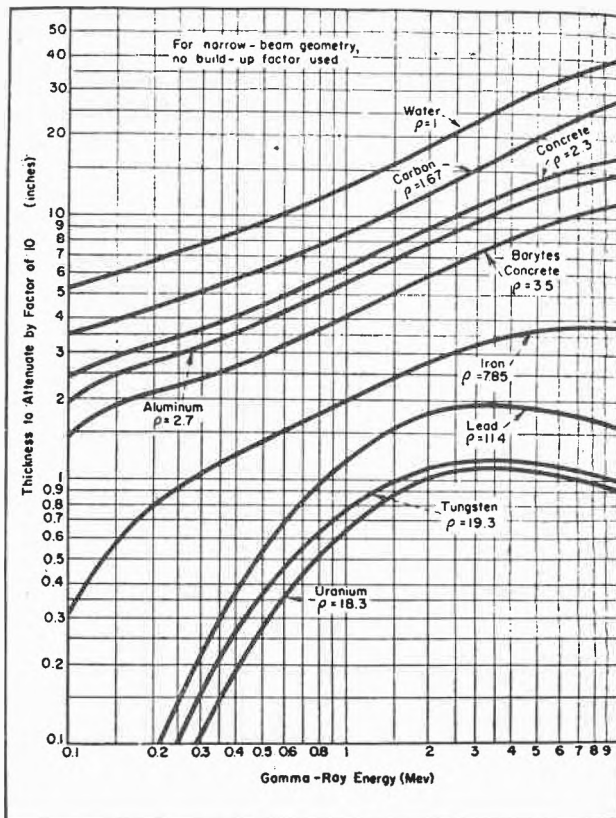


Abb. 13. Absorption von γ -Strahlung verschiedener Energie in Abhängigkeit von der Dicke verschiedener Materialien

strahlung eine beschleunigte Partikelstrahlung ist. Die erstere tritt durch den Compton-Effekt mit den Elektronen des Substrats in Interaktion und erzeugt Primärelektronen derselben Energie, die das wirksame Prinzip darstellen. Da die effektvollen Interaktionen, die zu Photonenverlust führen, relativ selten eintreten, ist die Durchdringtiefe der Strahlen sehr groß (Abb. 13). Diese Abbildung zeigt, daß bei 1 MeV Strahlenergie die γ -Strahlung bei der Durchdringung von einer Schicht von 30 cm Wasser auf $1/10$ der Intensität reduziert wird.

Andererseits jedoch ist die Wirkung von γ -Strahlung die einer schlechten Elektronenquelle. Die γ -Bestrahlung eignet sich daher vor allem für Zielsetzungen, wo große Substratmaße eine ausgedehnte Tiefenwirkung verlangen und niedrige Aktivierungsdichte genügt. Solche Verhältnisse liegen bei Kettenreaktion, wie der erwähnten Bromierung von Äthylen oder bei der Polymerisationsanregung einerseits und bei dicken Substraten wie bei Vulkanisation von Reifen oder bei der Sterilisation von Lebensmitteln, vor.

Die Elektronenstrahlung der Akzeleratoren ist als Partikelstrahlung infolge der häufigeren Interaktionen weniger durchdringend (Abb. 14). Ein Elektronenstrahl der Energie von 1 MeV wird schon beim Durchgang durch eine 0,5 cm starke Wasserschicht vollständig absorbiert.

Die Interaktionen sind hier direkte unelastische Stoßvorgänge und übertragen Energie vom Strahlungspartikel auf die getroffenen Elektronen des Substrats. Diese Vorgänge erfolgen häufiger als im Falle der γ -Strahlung und stehen in direkter Beziehung zur Strahlenintensität. Überall dort, wo der erwünschte Effekt hohe Speziendichte verlangt und begrenzte Dicke des Substrats vorliegt, ist die Elektronenbestrahlung im Vorteil. Solche Verhältnisse sind z. B. bei der vernetzenden Bestrahlung von Filmen, Folien, Textilmaterialien oder Lackschichten oder zur Erzielung von Oberflächeneffekten gegeben.

3. Die Wirtschaftlichkeit der Bestrahlung

Im allgemeinen ist die Ansicht weit verbreitet, daß Bestrahlung sehr teuer sei. Dies ist sicherlich richtig, was die Anlageinvestitionen betrifft. Eine industrielle Bestrahlungseinrichtung mit den erforderlichen Abschirmungen für die Bestrahlungsräume erfordert etwa 650 000 Franken, wofür eine γ -Bestrahlungsanlage mit etwa 60 000 Curie Kobalt-60 oder eine analoge Installation mit einem 0,5-MeV-Akzelerator mit etwa 10 kW Leistung erstellt werden kann. Mit einer Gammaquelle dieser Art lassen sich bei Durchführung eines Bestrahlungsvorgangs, der eine Dose von Mrad erfordert, in drei 8-stündigen Schichten pro Tag im Jahr etwa 150 t Material medizinische Wegwerfartikel bestrahlen. Mit der geschilderten Akzeleratoreinrichtung kann man unter Berücksichtigung der andersgearteten Operation (Artikel ausgepackt bestrahlt wegen geringerer Durchdringbarkeit nur 8 Stunden pro Tag, weil Dauerbetrieb nicht möglich) trotz rechnerisch 10mal höherer Leistung nur etwa das doppelte Gewicht an Material bestrahlen. Die Operation der Gammaquelle ist jedoch durch jährliche Nachfüllung von 12% des Kobalt-60 zusätzlich belastet.

Es dürfte interessant sein, hier einen Betriebskostenvergleich zu betrachten, den LÉVEQUE⁴ beim Study Group

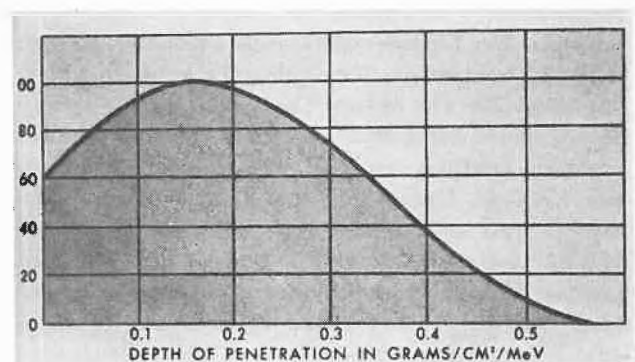


Abb. 14. Absorptionskurve von Elektronen der Energie 1 MeV in Wasser

⁴ P. LÉVEQUE, *A Study Group Meeting on Radioisotopes Economics*, Wien, März 1964.

Meeting on Radioisotope Economics 1964 in Wien gegeben hat, der in seinem Beispiel, das jedoch vor allem Unterschiede in Bestrahlungsdurchführung unberücksichtigt läßt, für den Akzelerator einen Vorteil errechnet. Dieser Vergleich ist in Tabelle 2 niedergelegt.

Es muß erwähnt werden, daß die Rentabilität und der Betriebskostenanfall sehr stark von der Leistung der Quelle abhängt. Zur Illustration dieser Tatsache ist in Tabelle 3 eine Zusammenstellung von Investitions- und Betriebskosten von γ -Quellen verschiedener Größe gegeben, die BAINES⁵ auf der Konferenz über den Einsatz großer Quellen in der Industrie 1963 in Salzburg gegeben hat.

Tabelle 2. Betriebskostenvergleich für eine Elektronenakzeleratoranlage (z.B. 5 MeV und 3 mA) und eine Kobalt-60-Isotopenanlage mit 1000 000 Curie; d.h. gleiche Leistung von 15 kW.

	Akzelerator	Quelle
Investition	1 500 000 Fr.	8 000 000 Fr.
Investition pro kW	100 000 Fr.	530 000 Fr.
Zahl der Betriebsstunden	2000	6000
Anzahl kWh/Jahr	30 000	90 000
Jährliche Amortisation	350 000 Fr.	2 000 000 Fr.
– Erneuerung Kobalt-60		600 000 Fr.
		2 600 000 Fr.
Jährliche Operationskosten (Personal, Unterhalt, Versicherung)	160 000 Fr.	160 000 Fr.
Jährliche Ausgaben	510 000 Fr.	2 760 000 Fr.
Preis pro kWh	17 Fr.	30 Fr.

Es zeigt sich hieraus vor allem auch, daß die Bestrahlungsbehandlung von Handelsprodukten als solche in erträglichen Grenzen bleibt. Die Bestrahlung z.B. von Polyäthylenbechern zur Erhöhung der Kochfestigkeit mit einem 3 MeV 1-mA-Akzelerator stellt sich auf etwa 10 Rappen pro Becher.

Der Autor ist der Geschäftsleitung von INRESCOR – Internationale Forschungs-Gesellschaft – für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schuldet er Herrn Dr. H. KRÄSSIG für die wertvollen Ratschläge und die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

⁵ B. D. BAINES, Irradiation Plant Economics. *Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Sources*, Salzburg, 27–31 May 1963, Vol. 2, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 243–64.

Tabelle 3. Investitions- und Betriebskostenvergleich für Kobalt-60-Quellen verschiedener Größen (Angaben in US-\$, wo nicht anders angegeben)

Anlagekosten	70 000		303 000	
Maximale Kobalt-Kapazität in Curie	72 000		790 000	
Kobalt-60-Beladung in Curie	20 000	60 000	200 000	600 000
Verzinsung Anlage	1 750	1 750	7 580	7 580
Co 60	700	2 100	7 000	21 000
Amortisation 10 Jahre				
Anlage	7 000	7 000	30 000	30 300
Co 60	400	1 200	4 000	12 000
Operationskosten	5 600	5 600	11 200	11 200
Unterhalt	1 400	1 400	6 000	6 000
Co-Ersatz	2 000	8 400	20 000	84 000
Co-Transport	1 400	1 400	2 800	2 800
Total Kosten	20 250	28 850	88 880	174 880
Produktion lb/Jahr (Materialdichte 0,4)	107 500	322 500	1 650 000	4 950 000
Bestrahlungskosten \$/lb	0,198	0,090	0,054	0,035

Folgende weitere Literatur wurde verwendet

1. BOLT ROBERT O. und JAMES G. CARROLL, *Radiation effects on organic materials*, Academic Press, New York 1963.
2. CHAPIRO ADOLPHE, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, High Polymers 15, Interscience Publishers, New York 1962.
3. CRAWFORD C. G., Construction and Operation of a Commercial Gamma-Ray Package-Sterilizing Plant, *Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Sources*, Salzburg, 27–31 May 1963, Vol. 2, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 265–79.
4. JEFFERSON SIDNEY (Herausgeber), *Massive radiation techniques*, G. Newnes, London 1964.
5. STANLEY LIVINGSTON M. und JOHN P. BLEWETT, *Particle Accelerators*, International Series in Pure and Applied Physics, McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1962.
6. MOHLER HERMANN und Mitarbeiter, *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen* (Radiation Chemistry), Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1958.
7. RATNER B. S., *Accelerators of Charged Particles*, Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964; Translation of the original Russian *Uskoriteli Zaryazhennykh Chastits*, Fizmatgiz, Moscow 1960.
8. SPINKS J. W. T. und R. J. WOODS, *An Introduction to Radiation Chemistry*, New York 1964.
9. WALTER A. K., *Elektrostatische Generatoren*, eine Sammlung von Aufsätzen, Akademie-Verlag, Berlin 1963.

Dosimetrie und Strahlenschutz

Von W. MINDER

Radiuminstitut, Bern

Einleitung

Bei allen wissenschaftlichen, medizinischen oder technischen Bestrahlungen mit ionisierenden Strahlen bildet die Festlegung der dem bestrahlten System aus dem Strahlenfeld der Strahlenquelle übertragenen Energie die Voraussetzung der quantitativen Betrachtung irgendwelcher Strahlenwirkungen. Dies gilt uneingeschränkt sowohl für alle erwünschten Bestrahlungen eines Erfolgssystems beliebiger Art als auch für alle unerwünschten Bestrahlungen, denen Personen bei irgendwelchen Bestrahlungsvorgängen ausgesetzt sein können. Insofern besteht zwischen den beiden Wissensgebieten der Strahlentechnik, der «Dosimetrie» einerseits und dem «Strahlenschutz» andererseits, ein enger sachlicher Zusammenhang. Daß dabei wesentliche Unterschiede in der Zielsetzung und im quantitativen Ausmaß der in Frage stehenden Strahlenmengen bestehen, tut dieser Tatsache an sich keinen Abbruch. Es ist deshalb durchaus sinnvoll, die beiden Arbeitsgebiete im hier vorgegebenen engen Rahmen miteinander abzuhandeln.

1. Dosimetrie

1.1. Allgemeines

Das Ziel der Dosimetrie besteht darin, die durch einen beliebigen Körper aus einem Strahlenfeld beliebiger Natur und Feldstärkeverteilung während einer beliebigen Zeit *aufgenommene Energie* zu bestimmen. Es ist dies in dieser allgemeinen Form eine theoretisch und experimentell sehr schwierige und kaum durchführbare Aufgabe. Zunächst muß festgehalten werden, daß Energien nur auf Grund von irgendwelchen *Wirkungen* nachgewiesen und damit gemessen werden können. Dabei ist die Wahl der Wirkung völlig willkürlich, und sie muß damit, ohne höchste Vorsicht und Kritik, das Ergebnis zum mindesten teilweise präjudizieren. Weiter variieren im Gebiet der Strahlendosimetrie die zu messenden Energiegrößen zwischen etwa 10^{-4} und 10^{12} erg, so daß ein und dasselbe Meßprinzip keineswegs den gesamten Bereich zu überdecken gestattet. Damit ergeben sich aber sofort Anschluß- und Vergleichsschwierigkeiten. Das ist aber noch nicht alles. Bei fast allen konkreten Strahlenquellen liegt eine starke bis sehr starke (Partikelstrahlungen) Strahlenfeldvariabilität vor, die neben der Geometrie durch schwächende Systeme bedingt wird. Schließlich müssen auch noch ernsthafte logisch-begriffliche Komplikationen bewältigt werden, da selbstverständlich zwischen der Definition der Dosisgröße und der dafür anwendbaren Meßtechnik eine möglichst sinnvolle und enge Korrelation bestehen sollte. Die ernsthaftesten Schwierigkeiten der Dosimetrie resultieren aber aus der Übertragung des dosimetrischen Ergebnisses auf die

Teleologie des Bestrahlungszweckes, weil gleiche Energien verschiedener Strahlenarten (Photonen und Elektronen einerseits und schwere Korpuskeln andererseits) qualitativ und quantitativ verschiedene Wirkungen verursachen können. Dosisbestimmungen in *Mischstrahlenfeldern* (Reaktorstrahlungen, beliebige radioaktive Substanzen) stellen deshalb die schwierigsten Aufgaben der Strahlendosimetrie dar, deren Lösung oftmals nur näherungsweise oder nur partiell möglich ist.

1.2. Dosismessungen

Jede Strahlendosismessung beruht grundsätzlich auf dem quantitativen Nachweis einer Eigenschaftsänderung in einem materiellen System, welche durch die in demselben aufgenommene Strahlenenergie verursacht ist. Hierbei ist es zunächst gleichgültig, welcher Art das materielle System ist und welche Eigenschaftsänderung zur Dosismessung verwendet werden soll. Deshalb sind ja auch zahlreiche «Dosimetersysteme» im Gebrauch. Unumgänglich ist aber die Voraussetzung, daß das Ausmaß der Eigenschaftsänderung ΔW durch jeden Zuwachs an aufgenommener Energie ΔE über den ganzen zu messenden Dosisbereich *bekannt* und wenn immer möglich *konstant* ist. Nur wenn auch die Konstanzbedingung

$$\frac{\Delta W}{\Delta E} = k$$

erfüllt ist, darf im strengen Sinne von einer *Dosismessung* gesprochen werden; in allen andern Fällen handelt es sich nur um einen Dosisvergleich, bei dem das in Frage stehende System an einem der obgenannten Konstanzbedingung gehorchenden System, insbesondere an der *Luftionisierung*, geeicht werden muß. Die verwendete Eigenschaftsänderung muß also mindestens während der Messung entweder vollständig *irreversibel* sein, oder der obige Differenzenquotient muß sich während der ganzen Bestrahlung kontrollieren und über die gesamte verabfolgte Energie integrieren lassen.

Es ist leicht einzusehen, daß diesen Bedingungen nur wenige Systeme wirklich zu genügen vermögen, weil vollständige Irreversibilitäten weder bei physikalischen noch bei chemischen Eigenschaftsänderungen unter Bestrahlung tatsächlich vorliegen (z.B. sogenanntes «Fading» elektronischer Zustände, wie latentes photographisches Bild und Farb- und Lumineszenzzentren in Festkörpern, oder entropiemäßig bedingte Rück- oder Weiterentwicklungen, wie Wärmeabfluß oder chemische Reaktionen, welche «von selbst» ablaufen). Deshalb ist es durchaus sinnvoll, wenn im Verlauf der letzten Zeit die Methodologien der Dosismessung dem stark erweiterten Auf-

gabenbereich hinsichtlich Natur der Strahlungen und dem Ausmaß der zu messenden Dosisbereiche angepaßt worden sind. Dabei ist aber, und dies soll hier mit Nachdruck erwähnt werden, für den der Theorie der Dosimetrie etwas Fernerstehenden eine gewisse Vorsicht am Platze.

Für Photonenstrahlungen bis 3 MeV Photonenenergie und für Bereiche, wie sie in Medizin und Strahlenbiologie von Bedeutung sind, bildet das Standardverfahren der Messung der durch die Strahlung verursachten *Luftionisation* auch heute noch und wohl auch für die Zukunft die sicherste, genaueste, einfachste und gerätetechnisch am besten ausgebildete Methode. Die Luftionisation liefert auch die Grundlage zur Definition der Einheit der *Bestrahlungsdosis* (Ionendosis, «exposure») dem «Röntgen» (R) «als derjenigen Röntgen- oder γ -Strahlenmenge, welche in 0,001293 g Luft (1 cm³ bei NTP) durch die mit ihr verbundene Korpuskularemmission so viele Ionen erzeugt, daß deren Ladung 1 ESE (cgs) jedes Vorzeichens beträgt». Es läßt sich leicht ausrechnen, daß

$$1 \text{ R} = 87,6 \text{ erg/g Luft}$$

an aufgenommener Energie entspricht. Das «Röntgen» kann jederzeit und ohne besonderen experimentellen Aufwand meßtechnisch realisiert werden und bildet damit die Grundlage für die andern Dosisdefinitionen und zugleich für die Verwendbarkeit anderer Meßprinzipien.

Bei Korpuskularstrahlungen und Elektronen und Photonen oberhalb 3 MeV sind die zur definitionsgemäßen «R»-Messung erforderlichen Bedingungen der homogenen Durchstrahlung des Meßvolumens einerseits und des Elektronengleichgewichtes in demselben andererseits nicht mehr ohne hohen Aufwand zu realisieren. Damit verliert auch das «R» als Dosiseinheit seine logische, *nicht* aber seine *meßtechnische* Berechtigung. Man hat deshalb (ICRU, 1953) die Dosisdefinition allgemeiner und gleichzeitig logisch präziser (aber im strengen Sinne meßtechnisch unrealisierbar!) gefaßt und bezeichnet als «*absorbierte Dosis* (auch *Energiedosis*) den der Masseneinheit des bestrahlten Systems am interessierenden Ort zugeführten Energiebetrag. Das *rad* ist die Einheit der absorbierten Dosis und entspricht 100 erg/g.» Es gilt also

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 62,5 \cdot 10^{12} \text{ eV/g.}$$

In Wasser und verdünnten wässrigen Lösungen (und in weichen biologischen Geweben) ist die Energieaufnahme aus Photonen pro g (nach dem Verhältnis der Elektronenzahlen pro g) 11% höher als in Luft. Für solche Systeme (inklusive menschlicher Körper) darf deshalb die Approximation

$$1 \text{ R} \triangleq 1 \text{ rad}$$

verwendet werden.

Bei allen Überlegungen und Maßnahmen die den Schutz von Personen gegen die Einwirkungen ionisierender

Strahlungen betreffen, muß als weitere Komplikation berücksichtigt werden, daß gleiche absorbierte Dosen (in «rad» ausgedrückt) von Strahlungen verschiedener Natur und Energie *verschiedene Wirkungen* verursachen. Dieser Tatsache kann Rechnung getragen werden durch die zusätzliche Einführung eines *Qualitätsfaktors* QF (früher als «relative biologische Wirksamkeit» RBW bezeichnet), mit welchem die Dosen in «rad» multipliziert werden müssen, um das Ausmaß der Wirkung zu bestimmen. Der Qualitätsfaktor QF ist das Verhältnis der Dosis in rad einer Röntgen-Normalstrahlung von 250 kV Erzeugungsspannung zu der Dosis in rad der in Frage stehenden Strahlung für die *Erzeugung derselben biologischen Wirkung*. Man kann nun diese gleiche Wirkung zum Ausgangspunkt des weiteren Vorgehens nehmen und für die *biologische Wirkungsdosis* ein Symbol einführen, und als 1 «rem» (Roentgen equivalent man) diejenige Dosis einer Strahlung beliebiger Natur und Energie bezeichnen, welche dieselbe Wirkung verursacht, wie 1 rad Röntgenstrahlen der obgenannten Qualität. Damit muß die Beziehung

$$\text{Anzahl rem} = \text{Anzahl rad} \cdot \text{QF}$$

erfüllt sein. Die derzeit geltenden (mit erheblichen Variationen belasteten) Zahlenwerte des QF betragen (*Schweizerische Strahlenschutzverordnung*, Anhang II):

Tabelle 1. Qualitätsfaktoren QF

Strahlung	QF
Röntgen- und γ -Strahlen, Elektronen und β -Strahlen jeder Energie	1
Neutronen	3 bis 10 *
Protonen bis 10 MeV	10
α -Strahlen radioaktiver Nuclide	10
Schwere Rückstoßkerne	20

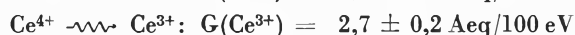
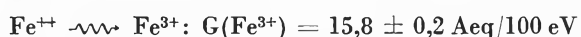
* Untere Grenze bis 10 keV, obere Grenze über 0,1 MeV.

Neben Ionisationskammer- und Zählrohrgeräten verschiedener Bauart und Empfindlichkeit werden für die Kontrolle der Personendosen in sehr ausgedehntem Maße Filme in geeigneten Kassetten («Filmträger», «Film dosimeter») verwendet. Sie gestatten neben der Registrierung der aufgenommenen Gesamtdosen zusätzlich durch das sogenannte *Filterdifferenzverfahren* eine teilweise Diskriminierung derselben nach Qualitätsbereichen, was für die Beurteilung der Wirksamkeiten wichtig ist. Die Verwendbarkeit der photographischen Schicht zur Dosismessung beruht auf der Tatsache, daß die *direkte Schwärzung* durch ionisierende Strahlungen für Schwärzungswerte $S < 2$ mit der Dosis annähernd proportional ansteigt.

Für sehr hohe Dosiswerte, wie sie z. B. in der Strahlenchemie und in der Strahlentechnik verwendet werden müssen («Megaradbereich»), ist die Verwendung strah-

lenchemischer Reaktionen als Dosismesssysteme heute die Methode der Wahl geworden. Dabei stehen unter zahlreichen an sich geeigneten Reaktionen deren zwei wegen ihrer gründlichen Bearbeitung und ihrer Einfachheit besonders im Vordergrund, nämlich die Eisen(II)-Oxydation und die Cer(IV)-Reduktion, beide in schwefelsaurer, wässriger Lösung. Diese strahlenchemischen (Dosimeter)-Reaktionen haben sich als weitgehend unabhängig von äußeren Bedingungen, wie Konzentration der Meßlösung, Dosisleistung und Bestrahlungstemperatur erwiesen. Sie überdecken deshalb sehr große Dosis- und Dosisleistungsbereiche und lassen sich der konkreten Meßaufgabe leicht und sehr weitgehend anpassen. Bedingung ist in beiden Fällen eigentlich nur ein genügender Säuregehalt (standardisiert auf 0,8-n H_2SO_4) und für die Eisen(II)-Oxydation zusätzlich die genügende Gegenwart von Sauerstoff.

Die Ausbeuten betragen für Photonen und Elektronen zwischen etwa 0,2 und 3 MeV



und dürfen für diese Energiebereiche als praktisch konstant angesehen werden. Diese Konstanz überdeckt damit fast alle Strahlungen radioaktiver Stoffe und einen Großteil derjenigen konventioneller Bestrahlungsmaschinen.

Eine größere Verbreitung haben in der letzten Zeit auch elektronische Zustandsänderungen in (vorwiegend durchsichtigen) Festkörpern, wie Spezialgläsern, Kunststoffen und Salzkristallen (CaF_2 , LiF) als Dosismesssysteme erlangt. Dabei werden sowohl die Bildung von Farbzentren durch Bestrahlung (Gläser, Kunststoffe) als auch diejenige von Fluoreszenz- und Thermolumineszenzzentren (Gläser, Salzkristalle) als Dosimeterreaktionen verwendet, und es liegen bereits entsprechende Apparaturen im Handel vor, die sich der einen oder anderen elektronischen Änderung bedienen. Da aber Bildung und Zahl all dieser metastabilen elektronischen Zustände sehr wesentlich von der besonderen Natur des bestrahlten Festkörpers abhängen (besonders von geringen Beimengungen und thermodynamischen Bildungsbedingungen), ist eine strenge Reproduktion der Meßergebnisse nur mit ein und demselben Material möglich. Zusätzlich sind die obgenannten Änderungen grundsätzlich einem mehr oder weniger wesentlichen «Fading» unterworfen, so daß alle diese Meßsysteme nicht im strengen Sinne als Dosismessverfahren angesprochen werden dürfen.

1.3. Dosisberechnungen

Für den (allgemeinen) Fall, daß Dosisbestimmungen über einen weiten Qualitäts- oder Energiebereich durchgeführt werden müssen (z.B. radioaktive Stoffe, Reaktorstrahlungen), ist bei allen Meßverfahren eine

sehr strenge Kritik erforderlich. Dies gilt ganz besonders, wenn mehrere Verfahren kombiniert werden müssen. Hohe Kritik ist auch notwendig, wenn starke Variationen der geometrischen Strahlenfeldverteilung vorliegen. In solchen Fällen kann nur eine Dosisberechnung, entweder direkt, oder zur Korrektur der Meßergebnisse, zu verlässlichen Dosiswerten führen. Die Dosisberechnung ist in den vergangenen Jahren zu einem recht weit ausgebauten Wissenszweig geworden, so daß hier nicht im einzelnen darauf eingegangen werden kann. Es soll nur auf entsprechende zusammenfassende Darstellungen von WILSON (1944), ROCKWELL (1952), HINE und BROWNELL (1958) und MINDER (1961) und etwas eingehender auf zwei häufig in Forschung und Verfahrenstechnik vorkommende Fälle verwiesen werden.

1.31. Maschineller Elektronenstrahler

Strahlenmaschinen für Elektronen liefern, weitgehend unabhängig von ihrer besondern Bauart, ein Elektronenbündel mit bestimmtem Elektronenfluß und praktisch einheitlicher Elektronenenergie. Sind diese beiden (maschinell bedingten) Bestimmungsgrößen bekannt, ist die Dosimetrie relativ einfach. Es entspricht dann die gesamte Dosisleistung annähernd, im Idealfall tatsächlich, der im Elektronenbündel umgesetzten elektrischen Leistung L . Ist I die Stromstärke des Elektronenbündels am Austrittsfenster in μA und U die durchlaufende Spannung in MV, so folgt

$$L = I \cdot U \text{ Watt.}$$

Da $1 \text{ W} = 10^7 \text{ erg/sec}$ und $100 \text{ erg/g} = 1 \text{ rad}$ entsprechen, so bedeutet die Strahlenleistung von 1 W eine Energiezufuhr von 10^7 erg/sec über die ganze Masse des zu bestrahlenden Systems. Falls dieses System gerade die Masse von 1 g aufweisen sollte, so würde dies einer mittleren Dosisleistung von 10^5 rad/sec entsprechen. Die Hauptaufgabe der Dosisberechnung besteht somit darin, die sich aus der Strahlenleistung ergebende gesamte Energiezufuhr auf die Masse des bestrahlten Systems zu beziehen und dabei auf die einzelnen Massenelemente umzurechnen. Damit ergibt sich die «absorbierte Dosis am interessierenden Ort» während der Bestrahlungszeit t zu

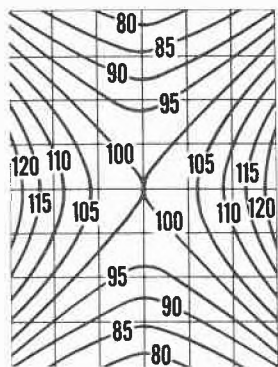
$$D = 10^5 \cdot \frac{dL}{dM} \cdot t \text{ rad,}$$

wenn L in Watt, M in g und t in sec gemessen werden.

1.32. Gammazelle

Diese weitverbreitete Bestrahlungseinheit besteht im Prinzip aus einem Hohlzylinder von 20 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, dessen Mantel von 2,5 cm Dicke bis zu 54 stabförmig angeordnete ^{60}Co -Quellen enthält. Der strahlende Hohlzylinder ist einer expliziten Berechnung zugänglich (MINDER, 1947). Für seine Achse sind die Verhältnisse relativ einfach und sollen hier kurz skizziert werden.

Abb. 1. Dosisverteilung im Bestrahlungsraum der sogenannten Gammazelle (strahlender Hohlzylinder); Dosisangaben in % der Dosis in der Mitte der Zylinderachse



Der Zylindermantel von der Dicke $2a$ enthalte die Gesamtaktivität A . Er habe die Höhe h und den Radius R . Das Mantelmaterial (inklusive Kobaltstäbe) schwäche die γ -Strahlung mit dem Schwächungskoeffizienten μ , und die Luftschwächung soll vernachlässigt werden. Dann ergibt sich für einen Punkt auf der Zylinderachse, für welchen die Zylinderenden mit dem Radius unter den Winkeln φ_1 und φ_2 erscheinen, die Dosisleistung

$$D = \frac{K \cdot A}{R \cdot h} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} e^{-\frac{\mu a}{\cos \varphi}} d\varphi.$$

Der Integralausdruck kann nicht elementar gelöst werden. Eine graphische Darstellung desselben findet sich für verschiedene Argumente (φ , μa) z.B. bei MINDER (1961).

Die Dosisleistungskonstante für ^{60}Co beträgt $K = 13,20 \text{ R} \cdot \text{cm}^2 / \text{mc} \cdot \text{h}$, der Radius zwischen den Mitten der Kobaltstäbe und der Zylinderachse $R = 8,75 \text{ cm}$. Für die Mitte der Zylinderachse wird $\varphi_1 = \varphi_2 = 49^\circ$. Der Schwächungsterm der γ -Strahlung soll mit $\mu a = 0,35$ angenommen werden. Damit ergibt sich der Zahlenwert des Integrals zu $2F(49^\circ, 0,35) \triangleq 1,20$. Bei der Totalaktivität von $1 \text{ kc} = 10^6 \text{ mc } ^{60}\text{Co}$ berechnet sich die Dosisleistung in der Mitte des Zylinders zu

$$D_c = \frac{13,20 \cdot 10^6}{8,75 \cdot 20} \cdot 1,20 = 9,05 \cdot 10^5 \text{ R/h}.$$

Für die Mitte der Stirnflächen wird $\varphi_1 = 71,5^\circ$ und $\varphi_2 = 0$. Der Integralausdruck hat hier den Wert $F(71,5^\circ, 0,35) \triangleq 0,75$ und damit wird die Dosisleistung

$$D_s = \frac{13,20 \cdot 10^6}{8,75 \cdot 20} \cdot 0,75 = 5,65 \cdot 10^5 \text{ R/h}.$$

Für Punkte außerhalb der Zylinderachse muß an Stelle der Radius R der Ausdruck $\sqrt{R^2 + d^2 - 2Rd \cos \psi}$ in den Nenner gesetzt werden, wobei d den Abstand von der Zylinderachse und ψ den Winkel des Fahrstrahles auf den Zylindermantel bedeuten. Die reziproken Mittelwerte dieses Ausdruckes betragen für die Exzentrizitäten $d = R/5, R/2$ und $4R/5$ im Radius ausgedrückt 1,015, 1,08 und 1,25. Die Dosisverteilung ist also im Innern des strahlenden Hohlzylindermantels, wie Abb. 1 zeigt, bis fast an seine Peripherie hin relativ sehr homogen.

2. Strahlenschutz

2.1. Allgemeines

Es soll hier in erster Linie von der physikalisch-technischen Seite des Strahlenschutzes die Rede sein und gar nicht auf die großen Anstrengungen, welche die Grundlagen aller praktischen Realisierungen eines genügenden Strahlenschutzes darstellen, eingegangen werden. Diese sind in den Publikationen der ICRP (International Commission on Radiological Protection) niedergelegt und, soweit nötig, in der Eidgenössischen Strahlenschutzverordnung und den darauf basierenden Verfügungen in der juristischen Form gesetzlicher Vorschriften enthalten. Es soll aber erwähnt werden, daß der Inhalt dieser Rechtsmittel jedermann, der in irgendeiner Weise mit ionisierenden Strahlungen oder deren Quellen umgeht, bekannt sein muß, da Unkenntnis derselben ja nicht vor ihren Folgen schützt (Bezugsquelle: Schweizerische Bundeskanzlei, Bern; Sammlung aller einschlägigen Erlasse und Führer dazu im offiziellen Handbuch *Atomenergie und Strahlenschutz in der Schweiz*, Fachschriften-Verlag, Zürich).

Einige der wichtigsten Punkte sollen aber hier doch kurz angeführt werden. Alle Personen, die auf Grund ihrer Tätigkeit eine jährliche Strahlendosis von mehr als 1,5 rem erhalten können, gelten als «beruflich strahlenexponierte Personen». Die für dieselben maximal zulässige Jahresdosis beträgt 5 rem. Räumliche Bereiche, in denen Dosen von mehr als 1,5 rem/Jahr erhalten werden können, sind «kontrollierte Zonen». Beruflich strahlenexponierte Personen müssen ständig physikalisch überwacht und periodisch medizinisch untersucht werden. Sie müssen ein Mindestalter von 18 Jahren aufweisen. Kontrollierte Zonen sind als solche besonders zu kennzeichnen, und das darin potentiell vorhandene Strahlenfeld muß durch Ortsdosisbestimmungen abgeschätzt werden können. Jedem Strahlenbetrieb muß ein «qualifizierter Sachverständiger» zur Verfügung stehen, der für die konkreten Strahlenschutzmaßnahmen verantwortlich ist und insbesondere auch die Arbeitsdisziplin des Personals zu überwachen hat. Er muß mit den entsprechenden Kompetenzen ausgerüstet sein. Kontrollierte Zonen sollen allgemein nur beruflich strahlenexponierten Personen, die über eine anerkannte Ausbildung verfügen müssen, zugänglich sein. Sie sind baulich so zu disponieren oder mit andern Schutzmitteln zu versehen, daß die maximal zulässige Dosis von 5 rem pro Jahr = 100 mrem pro Woche (= 2 mrem/h bei 45 stündiger Arbeitszeit) unter Einhaltung der für den Betrieb geltenden (besondern) Vorschriften nicht überschritten werden kann. Voraussetzung der Einrichtung der Schutzmittel einer Bestrahlungsanlage ist also die Kenntnis ihrer jährlichen oder besser wöchentlichen Betriebszeit. Für viele Anlagen (besonders medizinisch-therapeutische) wird eine solche von 15 h/Woche und damit eine maximal zulässige Dosisleistung für das strahlenexponierte Personal von 7 mrem/h angenom-

men. Solche reduzierte Betriebszeiten bedeuten aber eine *verbindliche Auflage* für den Betrieb der Anlage und müssen eingehalten und in Form einer in unmittelbarer Nähe des Schaltaggregates der Anlage fest angebrachten Vorschrift deutlich sichtbar vermerkt sein. Die maximal zulässige Dosis erlaubt eine gewisse Beweglichkeit des Betriebes, indem zugelassen wird, daß die Dosis während 13 aufeinanderfolgenden Wochen ($\frac{1}{4}$ Jahr) bis auf höchstens 3 rem erhöht werden darf, natürlich nur unter der Voraussetzung, daß dabei die total zulässige Jahresdosis von 5 rem nicht überschritten wird.

2.2. Betrachtung konkreter Fälle

Der Betrieb einer Bestrahlungsanlage ist *bewilligungspflichtig*. Die wichtigste technische Voraussetzung zur Erteilung der Bewilligung ist die Gewährleistung des Strahlenschutzes. Derselbe muß deshalb *vor der Installation* der Anlage unter den besondern Voraussetzungen ihrer Installation und ihres Betriebes und Zweckes *geplant* werden. Da eine solche Planung den wissenschaftlich interessantesten und auch wohl wichtigsten Teil der Aufgabe des qualifizierten Sachverständigen darstellt, soll sie an den zwei schon im ersten Teil erwähnten Beispielen kurz erläutert werden.

2.2.1. Gammazelle

Dieselbe soll mit 2 kg ^{60}Co beschickt sein. Die Dosisleistung soll (nach Vorschrift) in 1 m Abstand von der Oberfläche der Anlage 10 mR/h nicht überschreiten. Wie dick muß die Bleiabschirmung sein, wenn der Abstand von der Achse der Quelle zur Oberfläche 30 cm beträgt?

Die Dosisleistungskonstante auf 1 m Abstand und auf 1 c bezogen bezieht sich auf $1,32 \text{ R} \cdot \text{m}^2/\text{c} \cdot \text{h}$. Die Aktivität von 2 kg verursacht also in 1 m Abstand im freien Raum die Dosisleistung von $2640 \text{ R/h} = 2,64 \cdot 10^6 \text{ mR/h}$. Die Gleichung für den *Abschwächungsfaktor* S lautet:

$$S = \frac{K_D \cdot A \cdot t}{r^2 \cdot D_m}$$

Dabei bedeuten:

K_D Dosisleistungskonstante in $\text{mR} \cdot \text{m}^2/\text{c} \cdot \text{h}$ (1320)

A Aktivität in c (2000)

r Abstand in m (1,3)

D_m Maximal zulässige Dosisleistung in mR/h (10).

Unter Verwendung der obgenannten Bedingungen ergibt sich

$$S = \frac{1320 \cdot 2000}{1,3^2 \cdot 10} = 1,565 \cdot 10^5.$$

Der weitere Verlauf der Berechnung wird dann besonders einfach und praktisch, wenn man ihn auf sogenannte *Zehntelwertschichten* (ZWS) des Schutzstoffes bezieht, also auf Schichtdicken, welche die Dosisleistung auf einen Zehntel reduzieren. Diese sind definiert durch

$$J = \frac{J_0}{10} = J_0 e^{-\mu \cdot \text{ZWS}}; \text{ZWS} = \frac{\lg 10}{\mu} = \frac{2,3}{\mu}.$$

Durch den Schutzstoff soll die Dosisleistung von J_0 auf $\frac{J_0}{S} = J_0 e^{-\mu \cdot \text{ZWS}}$ reduziert werden. Es gilt also $\log S = \mu \cdot \text{ZWS} = 2,3 \lg S$. Ersetzt man μ nach der Definition der ZWS durch $\mu = \frac{2,3}{\text{ZWS}}$, so ergibt sich die Zahl der ZWS zu

$$n = \log S.$$

Für das gewählte Beispiel (2 kg ^{60}Co in 1,3 m vom Strahlenfeldzentrum, Schwächung auf 10 mR/h) folgt

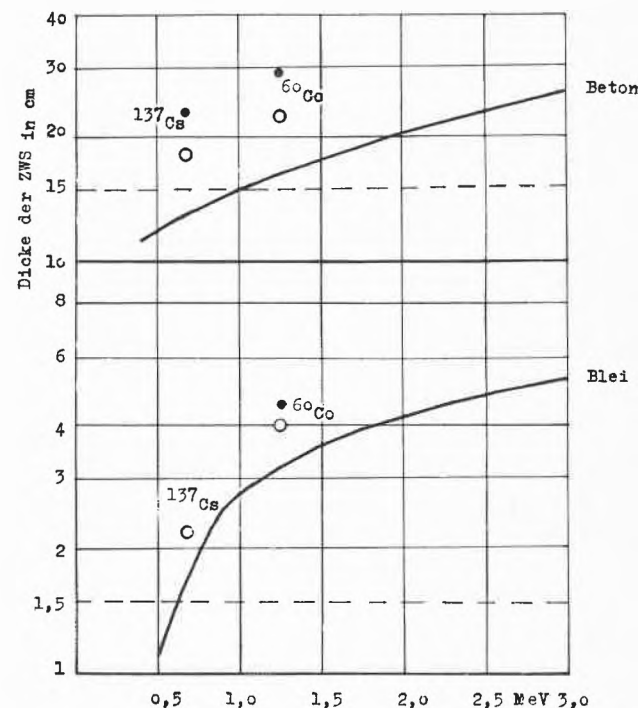
$$n = \log 156500 \cong 5,2 \text{ ZWS}.$$

Wie der Abb. 2 entnommen werden kann, beträgt die erste ZWS in Blei für die ^{60}Co - γ -Strahlung 4,5 cm, für die folgenden 4,0 cm. Damit wird die erforderliche Bleidicke der Umhüllung der Gammazelle 21,3 cm Pb.

2.2.2. Maschinelles Elektronenbeschleuniger

Derselbe soll bei 3 MeV Elektronenenergie eine Strahlstromstärke von 500 μA , also eine Strahlenleistung von 1,5 kW aufweisen. Wie dick muß der bauliche Schutz aus Normalbeton (spezifisches Gewicht 2,35) gegen das 4 m entfernte Schaltaggregat sein, wenn die Einschaltzeit der Anlage maximal 15 h pro Woche beträgt?

Da die Reichweite der primären Elektronen in kondensierter Materie nur gering ist, stellt der Schutz gegen dieselben kein Problem dar. Für die bauliche Disposition müssen deshalb nur die Verhältnisse der Röntgen-



Bremsstrahlenerzeugung berücksichtigt werden. Ihr Anteil beträgt nach der Approximation der *Bethe-Heitler-Formel*

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta E_i} = \frac{Z \cdot E}{850},$$

wobei Z die Kernladungszahl des Bremsstoffes und E die Elektronenenergie in MeV bedeuten.

In Abb. 3 sind die Röntgenstrahlen-Dosisleistungen in R/min pro mA Elektronenstromstärke für verschiedene Elektronenenergien in 1 m Abstand (in Richtung des Elektronenbündels gemessen) von einem Schwermetallabsorber (Au, Pt, W) nach Messungen zahlreicher Autoren dargestellt.

Aus der Abbildung kann entnommen werden, daß bei 3 MeV und 0,5 mA die Röntgenstrahlendosisleistung in 1 m Abstand vom Elektronenabsorber

$$L_R \cong 0,7 \cdot 10^3 \text{ R/min} \cong 42 \cdot 10^6 \text{ mR/h}$$

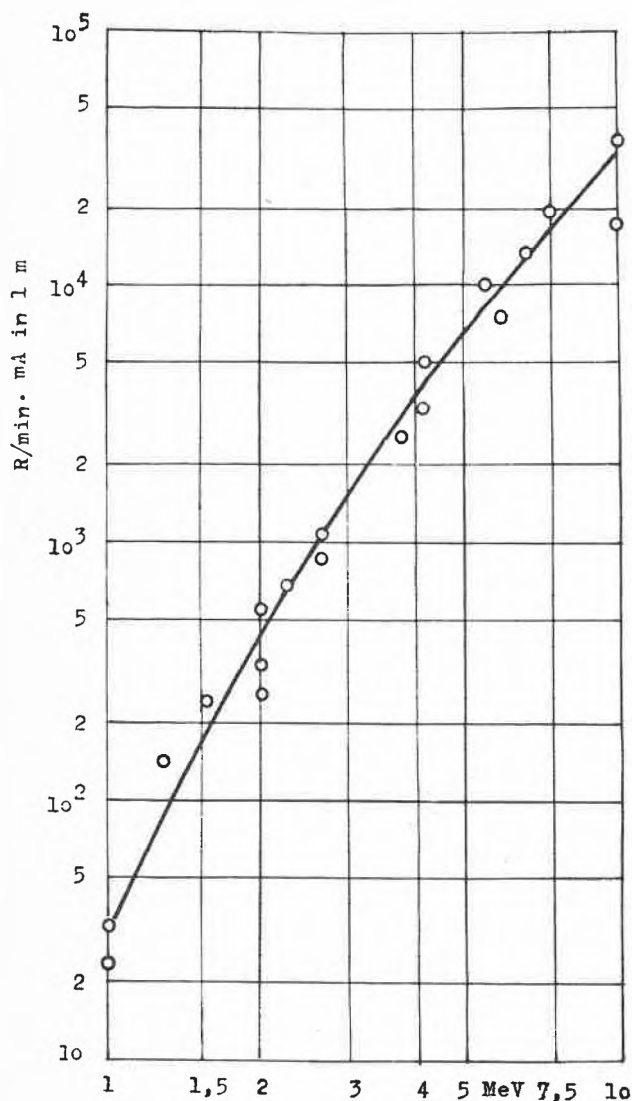


Abb. 3. Ausbeute der Röntgenstrahlenerzeugung L_R in R/min pro mA Röhrenstrom in 1 m von der «Antikathode» aus Schwermetall (Au, Pt, W) in Richtung des Elektronenbündels gemessen, zusammengestellt von H. E. C.

beträgt. Für die Röntgendirektstrahlung berechnet sich der erforderliche Abschwächungsfaktor zu

$$S = \frac{L_R}{D_m \cdot r^2} = \frac{42 \cdot 10^6}{7 \cdot 16} = 3,75 \cdot 10^5.$$

Die Zahl der erforderlichen Zehntelwertschichten wird damit zu

$$n = \log S \cong 5,6 \text{ ZWS.}$$

Der Abb. 2 kann entnommen werden, daß die ZWS Normalbeton für Röntgenstrahlen von 3 MV Erzeugungsspannung 26 cm beträgt. Die Abschirmung muß also $5,6 \cdot 26 = 146 \text{ cm}$ Normalbeton betragen.

Für Bereiche, deren Richtung mehr als 10° von der Richtung des Elektronenbündels abweicht, sind erheblich geringere Schutzdicken erforderlich. Ebenso dürfte die geringere Röntgendosisleistung bei leichteren Absorbermaterialien nach der Proportionalität zur Kernladungszahl berücksichtigt werden.

3. Literaturhinweise

Das Verzeichnis enthält nur neuere Bücher, deren Inhalt sich besonders oder ausschließlich mit dem behandelten Gegenstand beschäftigt.

1. ASTIN H.V. (Herausgeber), Report of the International Commission on Radiological Units and Measurements, U.S. Nat. Bur. Stand. Handbook 62 (Washington 1956).
2. BECK H.R., H. DRESEL und H.J. MELCHING, *Leitfaden des Strahlenschutzes*, Verlag Thieme, Stuttgart 1959.
3. BRAESTRUP C.B. und H.O. WYCKOFF, *Radiation Protection*, Thomas, Springfield 1958.
4. FROST D., *Praktischer Strahlenschutz*, Verlag de Gruyter, Berlin 1960.
5. GUSEW N.G., *Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz*, VEB-Verlag Technik, Berlin 1957.
6. HINE G.J. und G.L. BROWNELL (Herausgeber), *Radiation Dosimetry*, Academic Press, New York 1956.
7. JÄGER R.G., *Dosimetrie und Strahlenschutz*, Verlag Thieme, Stuttgart 1958.
8. I.C.R.P., *Report of Committee III, Protection Against X-Rays up to Energies of 3 MeV and Beta- and Gamma-Rays from Sealed Sources*, Pergamon Press, London 1960.
9. KIEFER H. und R. MAUSHART, *Strahlenschutzmeßtechnik*, Verlag Braun, Karlsruhe 1964.
10. MARLEY W.G. und K.Z. MORGAN (Herausgeber), *Health Physics*, Pergamon Press, London/New York 1959.
11. MEREDITH J.W., *Radium Dosage*, Livingstone, Edinburgh 1947.
12. MINDER W., *Dosimetrie der Strahlungen radioaktiver Stoffe*, Springer-Verlag, Wien 1961.
13. MOHLER H. (Herausgeber), *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen*, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main 1958.
14. PRICE B.T., C.C. HORTON und K.T. SPINNY, *Radiation Shielding*, Pergamon Press, London 1957.
15. RAJEWSKY B., *Strahlendosis und Strahlenwirkung*, Verlag Thieme, Stuttgart 1956.
16. ROCKWELL TH., *Reactor Shielding*, Von Norstrand, New York 1956.
17. WHITE G.N., *Principles of Radiation Dosimetry*, John Wiley & Sons, New York 1959.
18. WILSON C.W., *Radium Therapy; its Physical Aspects*, Chapman & Hall, London 1944.

Anwendung hochenergetischer Strahlung zur chemischen Produktenbildung*

Von J. HOIGNÉ

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Der größte Teil der chemischen Prozesse, die in Labor und Industrie durchgeführt werden, sind auf Reaktionen von Ionen, Radikalen und Molekülen zurückführbar. Bereits für diese Teilchen ist eine große Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten bekannt. In der Photochemie, namentlich jedoch in der Strahlungschemie, werden die Reaktionsmöglichkeiten noch gewaltig erhöht: außer Ionen und Radikalen sind elektronisch angeregte Moleküle, angeregte Ionen und angeregte Radikale im Reaktionssystem möglich. Es müssen sogar verschiedene elektronische Zustände erwartet werden. Dabei hat jeder dieser Anregungszustände seine eigene chemische Reaktivität. Eine weitere Charakteristik der strahlungschemisch erzeugten Reaktionsteilchen ist, daß sie anfänglich – im mikroskopischen Maßstab betrachtet – eine äußerst inhomogene Konzentrationsverteilung aufweisen können. (Bildung der Teilchen in Ionisationsbahnen und «spurs» der ionisierenden Teilchen.) Deshalb weichen Reaktionskinetik und Produktbildungen häufig von denjenigen ab, die man auf Grund der Erfahrungen der klassischen Chemie erwartet¹.

Die hochenergetische Strahlung ist für den Chemiker ein äußerst vielfältiges, leider aber zum Teil auch kostspieliges und unhandliches Werkzeug. Im folgenden soll gezeigt werden, wie dieses Werkzeug sinnvoll eingesetzt werden kann.

In welchen Reaktionssystemen werden die mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten auf die wesentlichen reduziert und unerwünschte Nebenreaktionen so gut als möglich ausgeschlossen?

Eine Klassifizierung der diesbezüglich verwendbaren Methoden soll einen Überblick erleichtern.

1. Methoden zur selektiven strahlungschemischen Produktenerzeugung

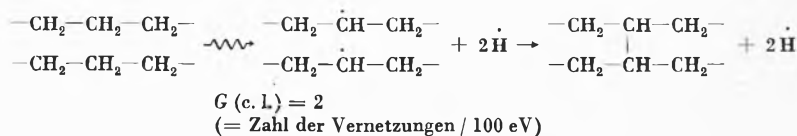
1.1. Kombinationsreaktionen der Radiolysenprodukte chemisch einfachster Moleküle

Eine Einschränkung der Reaktionsmöglichkeiten kann vorerst durch die Verwendung chemisch einfachster Ausgangsprodukte erzwungen werden. Wie man bereits auf diese Art interessante Produkte erzeugen kann, soll an zwei Beispielen illustriert werden. (Als «chemisch einfach» sollen hier Moleküle mit nur ein oder zwei verschiedenen Bindungsarten bezeichnet werden, die demzufolge nur wenige unterscheidbare Fragmentierungsreaktionen aufweisen können.)

* Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ T. GÄUMANN, vorgängige Publikation.

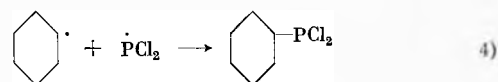
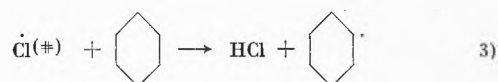
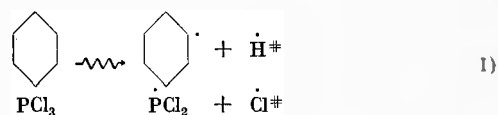
Beispiel 1 a. Vernetzung von Polyäthylen



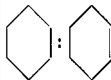
Außer C-H-Bindungen werden durch die Bestrahlung auch C-C-Bindungen aufgespalten, was zu einer Degradierung des Kunststoffes führen kann. Diese ist jedoch im vorliegenden Fall weniger häufig², und eine Rekombination der primär gebildeten Radiolysenprodukte führt weitgehend zu Vernetzungsreaktionen.

In den USA veredelt die Firma W. R. Grace Co. 1500 t Polyäthylenfilm/Jahr³, und die Herstellung des Irrathens der General Electric⁴ beruhte ebenfalls auf diesem Verfahren.

Beispiel 1 b. Darstellung substituierter Kohlenwasserstoffe^{5 a, b}



50% bei 25prozentigem Umsatz
[G = 3 bis 5]

Analoge Systeme: anstelle von  und andere KW
anstelle von PCl₃: AsCl₃, CCl₄, SiCl₄, POCl₃.

Es werden bei diesem Beispiel nur 2% Bicyclohexyl, 2% P₂Cl₄ und 3% Cyclohexylchlorid gebildet. Daß mehr

² A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, High Polymers, Vol. XV, Interscience Publishers, New York 1962, S. 385–442.

³ E. E. FOWLER und P. C. AEBERSOLD, Status of the U.S. Program on Isotopes and Radiation Development, *Isotopes Rad. Technol.* 1 (1963) 11.

⁴ A. D. LITTLE, Inc., *Radiation—A Tool for Industry* (1959), S. 109–16.

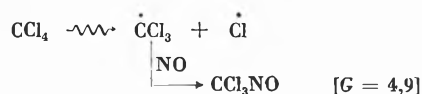
⁵ A. HENGLEIN, a) *Large Radiation Sources in Industry*, International Atomic Energy Agency, Wien 1960, S. 139–47; b) *Int. Appl. Rad. Isotopes* 8 (1960) 156–63; c) *ibid.* 149–55.

Radikalkombinationen zur gewünschten Produktbildung führen, als eine statistische Radikalkombination erwarten läßt, ist jedenfalls durch eine nicht homogene primäre Verteilung der Radikalteilchen bedingt: Die radiolytisch abgespaltenen Fragmente können überschüssige Energie enthalten und die Reaktionen 3 und 4 am Ort ihrer Bildung auslösen.

Die Strahlungschemie erlaubt auf diese Art häufig ein sonst schwierig darzustellendes Produkt aus einfachen Ausgangsmaterialien zu erhalten. Solche präparative Methoden werden bis jetzt nur im Labormaßstab angewandt. Es wird viel Strahlungsenergie pro Gewichtseinheit erzeugten Produktes notwendig (keine Kettenreaktion, kleine Moleküle), und die Strahlungskosten fallen dadurch stark ins Gewicht.

1.2. Reaktionen von Radiolysenprodukten mit Radikalfängern

Beispiel 2. Darstellung von Nitrosoverbindungen^{5 a, c}



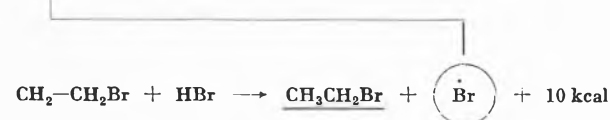
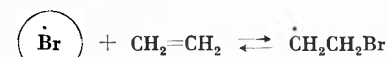
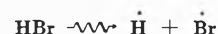
Dieses System besteht aus einer radikalbildenden Substanz (CCl_4) und einem Radikalfänger (NO).

Die Strahlung sollte bei solchen Systemen nur die erste Komponente zersetzen. Diese muß deshalb in großem Überschuß vorliegen. Sie darf selbst keine Radikalfängereigenschaften haben. Auf dem Prinzip dieser zweiten Methode basieren die primären Schritte strahlungschemischer Oxydationen, die bei Bestrahlungen in Gegenwart von Sauerstoff (Radikalfänger) ausgeführt werden. Auch die Hydroxylierungs- und Acetylierungsreaktionen von ungesättigten organischen Verbindungen (Radikalfänger) in wässriger bzw. essigsaurer Lösung (Radikalbildner) kann man dieser Klasse zuordnen⁶.

1.3. Induzierung von Kettenreaktionen

Außer den Vernetzungsreaktionen von Polymeren dürfte namentlich die strahlungschemische Induzierung von Kettenreaktionen von wirtschaftlichem Interesse sein.

Beispiel 3. «Dow Prozeß» zur Herstellung von Äthylenbromid⁷



Reaktionsgeschwindigkeit: $\propto \sqrt{I}$ $G: \sim 2 \cdot 10^5$

Diesen strahlungschemischen Prozeß wendet in den USA die Dow-Chemical für das kontinuierliche Verfahren der Äthylenbromid-Darstellung an. Es werden mit einer relativ kleinen Anlage von 1800 Ci Kobalt-60 momentan etwa 400 t/Jahr produziert. Im Abschnitt 2 und 3 werden wir auf die Vorteile des strahlungschemischen Systems, verglichen mit photochemischen und katalytischen Verfahren, eingehen.

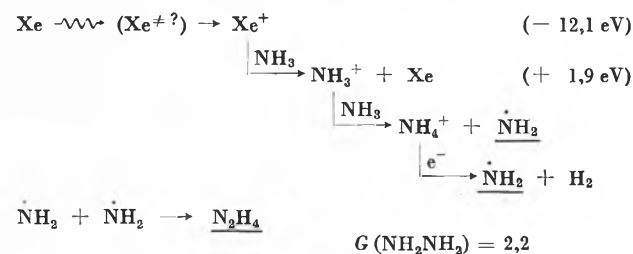
Eine strahlungschemische Induzierung von Kettenreaktionen kann auch für die Sulfoxychlorierung von Kohlenwasserstoffen bedeutungsvoll werden und wäre, bei günstigeren Markttendenzen, für die Darstellung von Gammexan aus Benzol und Chlor [G (Benzolhexachlorid) $\sim 10^5$] in Frage gekommen. Weitere Prozesse dieser Art sollen vor der technischen Verwirklichung stehen.

1.4. Selektive Energieübertragung

Häufig muß man weitere Wege suchen um die ungeheure Zahl von Reaktionsmöglichkeiten einzuschränken, die durch die Absorption hochenergetischer Strahlung ausgelöst werden können. Eine verheißungsvolle Möglichkeit besteht darin, daß man die Strahlung primär in einem inerten Material absorbiert und sekundär bestimmte Anregungsenergien von diesem auf das Reaktionssystem überträgt. Als inertes Material kommen für Reaktionen in der Gasphase Edelgase und in der flüssigen Phase z.B. Aromaten in Betracht. In der festen Phase sind sowohl organische als auch anorganische Matrizen denkbar. Auch heterogene Systeme, bei denen die Strahlung im festen Körper absorbiert und auf oberflächlich adsorbierte Moleküle übertragen wird, wurden untersucht. Im weiteren Sinne muß auch die strahlungschemische Reinigung vergifteter heterogener Katalysatoroberflächen in dieses Kapitel eingereiht werden⁸.

Aus den letzteren drei Möglichkeiten sind jedoch vorläufig keine präparativen Methoden hervorgegangen.

Beispiel 4a. Darstellung von Hydrazin in der Gasphase⁹



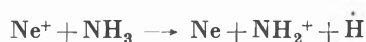
⁶ A. J. SWALLOW, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1960, S. 196.

⁷ D. E. HARMER, J. S. BEALE, C. T. PUMELLY und B. W. WILKINSON, *Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Sources, Salzburg 1963*, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 205-30.

⁸ a) E. H. TAYLOR, *J. Chem. Educat.* 36 (1959), Lind Jubilee Symposium; b) J. HOIGNÉ und D. BALLANTINE, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 14 (1963) 221-9.

⁹ F. W. LAMPE, W. S. KOSKI, E. R. WEINER und W. H. JOHNSTON, a) *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 14 (1963) 231; b) *Ind. Uses Large Rad. Sources, Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Source, Salzburg May 1963*, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 205-30.

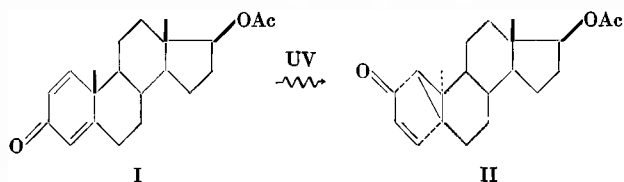
Das NH_3 wird in kleiner Konzentration dem Edelgas beigelegt, und der größte Teil der Strahlungsenergie wird vom Edelgas adsorbiert. Angeregte Ionen werden rasch in den elektronischen Grundzustand fallen. Das Ionisationspotential von Xe liegt etwas höher als dasjenige von NH_3 , und die Ionisation kann übertragen werden. Weil dabei kein großer Energieüberschuß auftritt, kann man von einer «schonenden Ionisation» des NH_3 sprechen: die Energie reicht nicht aus, um das NH_3 zu zersetzen. Würde jedoch die Strahlung z. B. primär von Neon absorbiert ($I_p = 21 \text{ eV}$) und sekundär auf NH_3 übertragen, so könnte zusätzlich eine Reaktion nach



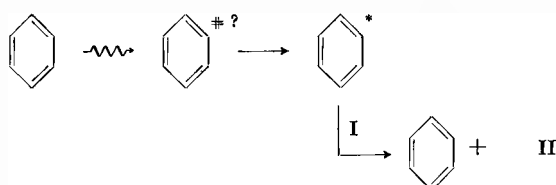
aufzutreten. Wasserstoffatome zersetzen jedoch das Produkt Hydrazin.

In Anbetracht des hohen Hydrazinpreises scheint diese Darstellungsart interessant. Vorläufig sind keine diesbezüglichen ökonomischen Abschätzungen möglich.

Beispiel 4b. Umlagerungsreaktionen von Ketonen in Aromaten¹⁰
Photochemisch werden Dienone, wie z. B. Dehydrotestosteron leicht umgelagert nach:



Wird nun eine solche Verbindung ionisierender Strahlung unterworfen, so kann diese Umlagerung ebenfalls eintreten, jedoch ist bei einem solchen Molekül die Wahrscheinlichkeit einer destruktiven CO-Abspaltung bzw. Dissoziation von C-H- und C-C-Bindungen viel größer. Die Selektivität der photochemischen Reaktion kann jedoch auch strahlungschemisch erreicht werden, wenn man die hochenergetische Energie primär in einem aromatischen Lösungsmittel absorbiert. Das Benzol wird in einen untersten angeregten Zustand übergehen (Singulett oder Triplet), und diese Energie kann vom Benzol auf das gelöste Dienon, in welchem sie eine Umlagerung hervorruft, leicht übertragen werden:



$G(I \rightarrow II) = 1,7$ in 3-prozentiger Lösung
(bezogen auf die in der gesamten Lösung absorbierten Energie)

¹⁰ J. HOIGNÉ, K. SCHAFFNER und R. WENGER, Publikation in Vorbereitung.

2. Vergleich der strahlungschemischen und photochemischen Verfahren

Können strahlungschemische Prozesse auch photochemisch durchgeführt werden, so erscheint der photochemische Prozeß, vom Chemiker aus gesehen, häufig übersichtlicher. Vorteilhaft sind für den strahlungschemischen Prozeß jedoch folgende Punkte:

- Mit γ -Strahlen können große Reaktionsvolumen gleichmäßig durchstrahlt werden. Dadurch erhält man z. B. in den Fällen, da die Geschwindigkeiten von Kettenreaktionen mit der Wurzel der Geschwindigkeit der Induktionsreaktion zunehmen, günstigere Reaktionsbedingungen.
- Kettenreaktionen verlaufen häufig stark exotherm (z. B. Chlorierung von Benzol). Eine Verteilung des Reaktionsablaufes über ein großes Volumen erleichtert, die Temperatur im optimalen Bereich zu halten.
- Da die γ -Strahlung durchdringend ist, kann das ganze Reaktionsgefäß ohne Fenster und aus Metall ausgeführt werden. Die Lösungsmittel können gefärbt sein, und die Schwierigkeit einer Reinigung der Fenster von undurchsichtigen Ablagerungen fällt weg. Die Verwendung von Metallgefäßen erleichtert einen optimalen Wärmeübergang und erhöht die Betriebssicherheit.
- Wie die Autoren des Berichtes über den Dow-Prozeß⁷ erwähnen, fallen bei der Verwendung von hochenergetischen Strahlen auch die Einsparung wesentlicher Energie- und die tiefen Unterhaltskosten ins Gewicht. (Die Nettokosten für das jährlich zu ersetzende Co-60 betragen für eine 500-t-Produktion 375 \$.)

3. Vergleich strahlungschemischer und katalytischer Verfahren

Allgemein muß festgehalten werden, daß sich Radikale billiger mit Hilfe von Katalysatoren als mit Hilfe von Strahlung erzeugen lassen. Trotzdem muß in vielen Fällen eine strahlungschemische Induzierung erwogen werden:

- Die strahlungschemische Induktion ist unabhängig von der Temperatur – solange wesentlich unterhalb der Pyrolysentemperatur gearbeitet wird. Daher kann der Prozeß bei einer für die Kettenreaktion optimalen Temperatur induziert werden; die Temperatur muß keiner Induktionsreaktion angepaßt werden.
- Die strahlungschemische Induzierung bringt keine Katalysatorreste in das Produkt. Manchmal müssen jedoch statt dessen Radiolysenprodukte in Kauf genommen werden.
- Bei größeren Produktionsmengen ist eine strahlungschemische Induzierung aus Sicherheitsgründen, z. B. gegenüber einer Verwendung von Peroxyden vorzuziehen.

- Gegenüber dem Einsatz von AlCl_3 -Katalysatoren liegt die Strahlung im Vorteil, da sie auch in feuchten Lösungsmitteln Reaktionen induzieren kann.
- In verarbeiteten Fertigprodukten oder reinen Einkristallen können ohne weitere Eingriffe durch die Strahlung chemische Reaktionen ausgelöst werden.

4. Produktionskosten

Eine Kostenabschätzung liegt außerhalb dem Rahmen dieser Arbeit, doch sollen Richtlinien zur Veranschaulichung gegeben werden.

Für die strahlungschemischen Reaktionen ist es üblich «G-Werte» anzugeben (siehe Beispiele 1 bis 4). Aus der Kenntnis des G-Wertes kann die Menge der Energie, die für die Herstellung von 1 kg Produkt benötigt wird, wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\text{kWh}}{\text{kg (Prod.)}} = \frac{2,7 \cdot 10^3}{MG \cdot G}$$

MG: Molekulargewicht G: G-Wert

Der Preis für 1 kWh absorbierter Strahlungsenergie variiert je nach Bestrahlungsanlage innerhalb weiter Grenzen und muß für jeden Fall speziell berechnet werden.

Als Richtwert kann z. B. für eine mittlere Co-Quelle 40 Fr./kWh angenommen werden.

Günstige kg-Preise erhält man dann, wenn das Molekulargewicht der gebildeten Substanz groß ist (Vernetzungsreaktionen von Polymeren) oder wenn die G-Werte besonders groß sind (Kettenreaktionen). So berechnen sich die Bestrahlungskosten für das Bromäthylen des Beispiels 3 zu 0,4 Rp./kg, jedoch für das Cyclohexylphosphorchlorid (Beispiel 1b) zu 146 Fr./kg.

Zusammenfassung

Die Anwendung hochenergetischer Strahlung muß für viele Verfahren in Forschung und Produktion in Betracht gezogen werden. In der Chemie scheint eine Bestrahlung namentlich auf dem Gebiet der Hochpolymeren und zur Induzierung von Kettenreaktionen wirtschaftlich in Betracht zu fallen. Mögliche Patentumgehungen erfordern eventuell weitere Aufmerksamkeit.

Der Einsatz ionisierender Strahlung öffnet neue technische Wege zur Durchführung chemischer Prozesse und erweitert die Zahl der chemischen Reaktionsmöglichkeiten. Gleichzeitig werden jedoch von den chemischen Prozessen, damit ein strahlungschemischer Prozeß vernünftig durchgeführt werden kann, umfangreichere Kenntnisse notwendig.

Konservierung von Lebensmitteln und Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen Produkten

Von H. MOHLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

In der westlichen Welt, der Welt des Überflusses, so auch in der Schweiz, ist der Trend nach vorfabrizierten oder industriell erzeugten Lebensmitteln, dem der Wunsch nach «convenience foods» zugrunde liegt, unverkennbar. Der aus Amerika stammende Begriff «convenience» ist nicht leicht in die deutsche Sprache zu übersetzen. Unter «convenience foods» stellt man sich im allgemeinen Produkte vor, die wie Trockenkartoffeln, Trockensaucen, Bouillonpräparate und bestimmte Trockensuppen oder Instant-Kaffee und Instant-Tee nach Übergießen mit heißem Wasser tischfertig sind, im besonderen zählt man dazu sogenannte «Quick-Serve-Meals».

Im Grunde genommen ist dieser Begriff umfassender¹, denn man erwartet von einem «convenience food» folgende Eigenschaften: bequemer Einkauf und Transport, einfache Lagerung, schnelle und einfache Zubereitung ohne Zutaten, bereits eingeteilte Portionen in Verpackungen, die direkt aufgewärmt auf den Tisch gegeben und nachher weggeworfen werden können.

Bei diesem Trend ist es ohne weiteres verständlich, daß solche Produkte als leicht verderblich und Intoxikationen ausgesetzt sorgfältig fabriziert werden müssen. Deshalb diskutieren wir zuerst einige grundsätzliche Fragen des Lebensmittelverderbs und der Lebensmittelvergiftung.

1. Lebensmittelverderb und Lebensmittelvergiftung

Tierische und pflanzliche Stoffe unterliegen bekanntlich dem Verderb, dessen Ursache in drei Gruppen eingeteilt werden kann²:

- mikrobieller Verderb, d.h. Verderb durch Mikroorganismen (Bakterien, Schimmelpilze, Hefen usw.);
- enzymatischer Verderb, d.h. Verderb durch Stoffwechselvorgänge im lebenden oder absterbenden Zellgewebe, die von Enzymen gesteuert werden;
- abiotischer Verderb, d. h. ein Verderb ohne Beteiligung von Lebenserscheinungen, wie sie in den beiden ersten Gruppen auftreten und die deshalb als abiotische Verderbsarten bezeichnet werden. Abiotische Vorgänge können chemischer oder physikalischer Natur sein. Chemisch verläuft z.B. die nichtenzymatische Bräunung und die autokatalytisch vor sich gehende Oxydation von Glyzeriden der mono- und polyolefinischen Fettsäuren. Ein typischer physikalischer abio-

¹ Gl. D. BOYD, *Activities Report of the U.S. Armed Forces Food and Container Institute* 14 (1962) 200.

² H. STREULI, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 51 (1960) 166.

tischer Verderb ist das Zerreißen von Fleischzellen beim langsamen Gefrieren. Mit diesen, der Abrundung des Problems dienenden Hinweisen verlassen wir den abiotischen Verderb und wenden uns dem biotischen Verderb zu, da bei dessen Bekämpfung ionisierende Strahlen mit klassischen Verfahren in Konkurrenz treten. Im folgenden behandeln wir mikrobiellen und enzymatischen Verderb getrennt.

1.1. Mikrobieller Verderb³

Beim mikrobiellen Verderb muß das Bestreben nicht nur dahin gehen, die Haltbarkeit des Produktes zu verbessern, sondern auch die gesundheitsschädigenden Mikrobenarten, und zwar die pathogenen und die Toxin produzierenden Spezies, auszuschalten, die durch Infektion oder Intoxikation zu einer «Lebensmittelvergiftung» führen könnten.

Die beiden wichtigsten bakteriellen Lebensmittelintoxikationen sind Botulismus oder Wurstvergiftung, verursacht durch ein von *Clostridium botulinum* produziertes Toxin, und die Erkrankung durch das Toxin von *Staphylococcus aureus*.

Bei den Lebensmittelinfektionen unterscheidet man zwei Typen, nämlich 1. pathogene Organismen, für welche Lebensmittel kein eigentliches Nährmedium darstellen, wie die Erreger von Tuberkulose, Diphtherie, Typhus, Bangsche Krankheit, Cholera usw. sowie 2. pathogene Organismen, die sich in Lebensmitteln stark vermehren, wozu vor allem *Salmonella* und *Streptococcus faecalis* zählen, und die im Gegensatz zu der ersteren Gruppe eine eher explosionsartige Ausbreitung der Infektion im menschlichen Organismus bewirken.

1.1.1. Intoxikationen

Das saprophytische, sporenbildende und anaerobe *Cl. botulinum*, das in verschiedenen Stämmen auftritt und vor allem in der Erde anzutreffen ist, erzeugt ein Exotoxin von außerordentlicher Giftigkeit (schon Mengen von einem Gamma wirken für einen Erwachsenen stark toxisch). Es ist als Protein thermolabil, aber gegen die Enzyme des Verdauungstraktes widerstandsfähig. Zu seiner Inaktivierung wird aus Sicherheitsgründen empfohlen, verdächtige Lebensmittel bei Siedetemperatur mindestens 15 Minuten zu erhitzen. In saurem Medium (pH < 4,5) und bei Temperaturen unter 10°C, je nach Stamm auch bei höheren Temperaturen, unterbleibt die Toxinbildung. Der Stamm E soll sich jedoch selbst bei Temperaturen von 5°C und darunter vermehren⁴. Zur völligen Zerstörung der Sporen sind folgende

Bedingungen einzuhalten: bei 100°C 360 Minuten, bei 120°C 4 Minuten Erhitzung.

Ein ziemlich hitzebeständiges Enterotoxin wird von *Staphylococcus aureus* gebildet. Hierher gehören auch *Escherichia coli* und das sporenbildende, anaerobe *Clostridium perfringens* (WELCHII), welches nach Genuß von gekochtem Fleisch (oder gekochten fleischhaltigen Speisen), das bei Zimmertemperatur über Nacht oder länger gelagert wurde, Darmstörungen verursachen kann. Der ebenfalls sporenbildende, jedoch aerobe *Bacillus cereus*, der in stärkehaltigen Produkten wächst, kann ebenfalls zu Erkrankungen führen.

1.1.2. Infektionen

Pathogene Organismen, die sich in Lebensmitteln ohne Sporenbildung stark vermehren, sind, wie erwähnt, *Salmonella* und *Streptococcus faecalis*. Schließlich ist auf die durch Schweinefleisch übertragene Trichinose hinzuweisen.

1.1.3. Andere Lebensmittelschädlinge

Nicht nur durch Mikroorganismen, die im Lebensmittel selbst enthalten sind, kann ein Verderb eintreten, die Zerstörung der Lebensmittel kann auch durch Fraß von Insektenlarven (Maden, Raupen), durch Käfer und Milben erfolgen, wobei die ekelerregende Wirkung oft ausschlaggebend ist als der eigentliche Substanzverlust⁵. Dennoch sind die dadurch entstehenden Einbußen an Lebensmitteln äußerst groß, hat man doch errechnet, daß mehr als ein Fünftel aller auf der Erde angebauten Lebensmittel verlorengehen und nie auf den Tisch gelangen, sondern Insekten, Nagetieren, Pflanzenkrankheiten und anderen schädlichen Einflüssen zum Opfer fallen. Nach Angaben der FAO wurden im Jahre 1959 10 % der Weltproduktion an Getreide auf diese Weise vernichtet⁶.

1.2. Enzymatischer Verderb⁷

Über die Rolle der Bakterien beim Verderb von Lebensmitteln steht heute ein reiches Tatsachenmaterial zur Verfügung. Weniger Erfahrung besitzt man mit Enzymen. Man weiß, daß ihre Wirkung mit dem Absterben der Zelle nicht aufhört und die Enzyme ohne vorherige Hitzebehandlung, Trocknen, Gefrierlagerung oder Strahlenkonservierung die Zelle abbauen. Diese zur Bildung von Kohlensäure und Wasser führenden autolytischen Vorgänge ermöglichen auch Aktivitäten von Enzymen in Trockenprodukten (z. B. Hydrolasen), die schließlich das Zellgewebe verflüssigen. Erst seit etwa zwanzig Jahren weiß man, daß bei der Behandlung von Lebensmitteln nur dann haltbare Produkte erzielt werden, wenn eine ausreichende Inaktivierung bestimmter Enzyme

³ W. C. FRAZIER, *Food Microbiology*, McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1958; E. B. DEWBERRY, *Food Poisoning*, Leonhard Hill, London 1959; B. SCHMIDT, Hygiene in der Großverpflegungsküche, in K. LANG, *Hygienische Probleme bei Gewinnung, Verarbeitung und Vertrieb von Lebensmitteln*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1961.

⁴ C. F. NIVEN, *Report of the European Meeting on the Microbiology of Irradiated Foods* (FAO and International Association of Microbiological Societies, Paris 20–23 April 1960), Rome 1961.

⁵ R. HEISS, *Anleitung zum Frischhalten der Lebensmittel*, Springer-Verlag, Berlin 1945.

⁶ H. MOHLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 52 (1961) 526.

⁷ H. MOHLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 49 (1958) 406; M. LUBIENIECKA-V. SCHELLHORN, *Z. Lebensm. Forsch.* 112 (1960) 382, 116 (1962) 349.

stattgefunden hat. Nach der Inaktivierung können sich Enzyme regenerieren.

In neuerer Zeit zeichnet sich eine Forschungsrichtung ab, die ihre Aufgabe nicht mehr in der wahllosen Zerstörung der Enzyme in Lebensmitteln, sondern in der isolierten Hemmung der zum Verderb dieser Produkte führenden Enzyme sieht, im übrigen aber bestrebt ist, Enzyme nach Möglichkeit in den Dienst der Ernährungsindustrie zu stellen. Ein Beispiel möge dies illustrieren.

1.21. Aromabildende Enzyme

Die charakteristischen Aromastoffe von frischen Früchten und Gemüsen sowie von anderen frischen tierischen oder pflanzlichen Produkten werden durch Stoffwechselprozesse erzeugt, und man nimmt an, daß sie aus anderen chemischen Substanzen gebildet werden, die man Aroma-Vorläufer (flavor precursors) nennt. Diese Substanzen sind wieder aus anderen Stoffen (pre-pre-cursors) gebildet worden, so daß man sich eine Kette von Reaktionen vorstellen kann, die mit Kohlendioxyd, Sonnenlicht, Wasser und Mineralstoffen beginnt und durch enzymatische Reaktionen ermöglicht wird. Oft sind Enzyme für einzelne Reaktionen der ganzen Aroma-Vorläufer aufbauenden und Aromastoffe bildenden Kette sehr spezifisch. Das gesamte Aroma eines Lebensmittels setzt sich dann aus mehreren Komponenten zusammen, von denen jede für ihre Biosynthese einen besonderen Aroma-Vorläufer und ein besonderes Enzymsystem benötigt⁸. Daraus ergibt sich, daß lebensmitteltechnologische Prozesse so zu lenken sind, daß Substanzen, die zur Neubildung von Aromastoffen erforderlich sind, erhalten bleiben.

2. Sterilisierung und Pasteurisierung⁹

Wir wenden uns nun nochmals dem mikrobiellen Problem zu. Wenn wir den Begriff «steril» (im Sinne von keimfrei) auf ein einzelnes Objekt beziehen, so ist es entweder steril oder nicht. Nehmen wir aber z. B. 1000 Ampullen, die zum Zwecke der Sterilisierung in einem Wasserbad erhitzt wurden, und ist nachher auch nur eine einzige Ampulle nicht steril, so kann das Bad nicht als steril bezeichnet werden, obschon es 999 sterile Ampullen enthält. Andererseits ist es nicht sehr sinnvoll, ein Bad, das auf 1000 Ampullen 999 sterile Ampullen enthält, als nicht steril zu bezeichnen.

2.1. Sterilisationsgrad

Zur Behebung dieser Schwierigkeiten führte man, vor allem für die Belange der Ernährungsindustrie, den Begriff «Sterilisationsgrad» ein, den man dem «Kontaminationsgrad» gegenüberstellt. Ersterer beträgt in un-

serem Beispiel 0,999, letzterer 10^{-3} , was 10^{-3} Keime pro Ampulle oder 1 Keim pro 10^3 Ampullen entspricht. Die erforderliche Sterilisationsdosis hängt in starkem Maße vom zulässigen Kontaminationsgrad, aber auch vom angestrebten Sterilisationsgrad ab. Das Verhältnis dieser beiden Größen, also Keimgehalt vor der Behandlung zu Keimgehalt nach der Behandlung, nennt man «Inaktivierungsfaktor». Um z. B. 10^3 Keime/g auf 10^{-3} Keime/g zu reduzieren, ist eine dem Inaktivierungsfaktor von 10^6 entsprechende Dosis erforderlich.

2.2. Faktoren D , z und F^{10}

Der heute am meisten gebräuchliche Ausdruck zur Charakterisierung eines Absterbeverlaufes von Mikroorganismen bei konstanter Temperatur ist die Dezimalreduktionszeit D , welche die erforderliche Zeit angibt, um 90 % der vorhandenen Mikroorganismen abzutöten. Zur Charakterisierung des Temperatureinflusses eines Absterbeverlaufes für einen bestimmten Prozentsatz (z. B. 90 %) der vorhandenen Mikroorganismen dient die Größe « z ». Sie bedeutet die notwendige Temperaturerhöhung, um D auf $1/10$ zu reduzieren. Ein weiterer Begriff ist der F -Wert, der die bei einer bestimmten Temperatur erforderliche Zeit angibt, um die ursprünglich vorhandenen Mikroorganismen soweit zu reduzieren, daß keine mehr nachgewiesen werden können. Er gilt in dieser Form auch für Enzyme. Die amerikanischen Konservembakteriologen verwenden einen genormten «Basis- F -Wert» für alle Fälle der Sterilisierung nicht-saurer Lebensmittel.

2.3. Pasteurisierung

Nach den bisherigen Ausführungen ist zur Haltbarmachung von Lebensmitteln offenbar nicht immer völlige Sterilisation erforderlich, besonders dann nicht, wenn nur eine begrenzte Lagerfähigkeit angestrebt wird; es genügt bisweilen die Pasteurisierung. Eine pasteurisierte, d. h. unter 80°C erhitzte Milch darf beim Verlassen des Erzeugungsbetriebes bis 25 000 Keime/cm³ aufweisen, entwicklungsfähige pathogene Keime müssen aber unter allen Umständen fehlen. Pasteurisierte Milch ist auch bei Kühlagerung nur wenige Tage haltbar. Daneben kennt man die in zunehmendem Maße sich einbürgernde Uperisierte (ultrapasteurisierte), völlig keimfreie Milch, die keimfrei abgefüllt, ohne Kühlagerung mehrere Wochen haltbar ist. Die in der Schweiz von der Berner Alpenmilchgesellschaft entwickelte Uperisation¹¹ ist ein kontinuierliches Durchflußverfahren, wobei die auf etwa 80°C vorgewärmte Milch durch direkte Dampf-injektion innerhalb des Bruchteils einer Sekunde auf

⁸ H. MOHLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 49 (1958) 406.

⁹ C. O. BALL und F. C. W. OLSON, *Sterilization in Food Technology*, McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1957; S. JEFFERSON, *Massive Radiation Techniques*, George Newness, London 1964.

¹⁰ M. LUBIENIECKA-V. SCHELLHORN, *Z. Lebensm. Forsch.* 116 (1962) 349; vgl. auch W. D. BIGELOW, The Logarithmic Nature of the Thermal Death Time Curves, in S. A. GOLDBLITH et al., *Introduction to Thermal Processing of Foods*, The Avi Publishing Company, Westport 1961.

¹¹ H. MOHLER, *Chimia* 6 (1952) 212.

etwa 150°C erhitzt und nachher sofort unter Vakuum auf 80°C abgekühlt wird.

3. Warum neue Haltbarkeitsverfahren?

Mit allem Recht darf man sich die Frage stellen, ob überhaupt ein Bedürfnis nach Strahlenkonservierung und Strahlenpasteurisierung bestehe und ob die vorhandenen Verfahren zur Haltbarmachung von Lebensmitteln den gestellten Anforderungen nicht genügen würden. Das Bestreben der Menschen, Lebensmittel vor dem Verderb zu bewahren, ist uralt, und die Lebensmittelkonservierung durch Wasserentzug kennt man seit biblischen Zeiten. Bisweilen wirkten hier auch kriegerische Ereignisse katalysierend. Die Schwierigkeiten in der Lebensmittelversorgung der Heere Napoleons führten zur Entdeckung von APPERT, Lebensmittel in hermetisch verschlossenen Behältern durch Hitze zu konservieren. Ähnliche Schwierigkeiten der USA in Korea intensivierten die Lebensmittelbestrahlung. Beide Epochen bezeichnet man als Marksteine der Lebensmitteltechnologie.

Zur Beurteilung der Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, sich mit ionisierenden Strahlen zu befassen, werfen wir einen kurzen Blick auf die in der Ernährungsindustrie heute wichtigsten Haltbarmachungsverfahren, nämlich Trocknung, Tiefkühlung und Erhitzung in hermetisch verschlossenen Behältern (Konserven).

3.1. Trocknungsverfahren

Hier ist eine große Reihe von zurzeit angewandten oder in Entwicklung begriffenen Verfahren anzuführen, die erkennen läßt, daß optimale Bedingungen offenbar noch nicht gefunden sind: Verfahren unter atmosphärischem Druck, das sind die üblichen Lufttrockner mit Einschluß der Zerstäubungstrockner, wozu auch der in Burgdorf stehende 70 m hohe Birsturm zählt, in welchem das zu trocknende Gut gegen einen von unten in den Turm eindringenden Strom trockener Luft zerstäubt wird; Verfahren unter Vakuum, einschließlich Gefrier-trocknung; Dehydrofreezing; chemische Entwässerung; Cold Nitrogen Drying und verschiedene kombinierte Verfahren¹².

Seit Jahren bearbeiten wir Tests zur Bewertung getrockneter Lebensmittel¹³, die weit über die lebensmittelpolizeilichen Anforderungen hinausgehen, wie organoleptischer Test (Aussehen, Geruch und Geschmack); Nährwert und Verdaulichkeit; hygienischer Test; enzymatische Aktivität; plasmolytischer Test; Sprödigkeitstest; oxydative Veränderung; Maillard-Reaktion; Sorptionsisotherme und kernmagnetische Resonanz.

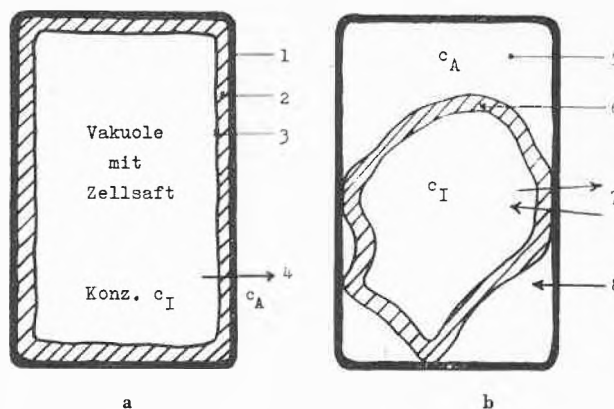


Abb. 1a. Pflanzenzelle im Normalzustand. 1 = Zellwand, holopermeabel; 2 = Zytoplasma; 3 = Tonoplastenhaut, semipermeabel; 4 = Wasser-austritt nach Interzellularraum mit Gewebesaft der Konzentration c_A , wenn $c_I < c_A$

Abb. 1b. Pflanzenzelle bei Plasmolyse. 5 = Plasmolyse-Vorraum; 6 = Zytoplasma, geschrumpft, zum Teil irreversibel geschädigt; 7 = Wandlung gelöster Stoffe; 8 = Gewebesaft

Wir greifen den plasmolytischen Test¹⁴ heraus, der uns mitten in die Probleme einer fortschrittlichen Lebensmitteltrocknung führt.

3.11. Plasmolytischer Test

Bei der üblichen Trocknung unter atmosphärischen Bedingungen werden infolge Zellschrumpfung, Verkrustung und Verhornung der Oberfläche, Verlust des Quellvermögens usw. bekanntlich schlecht rekonstituierbare Produkte erhalten. Mit dem plasmolytischen Test ist für pflanzliches Material in vielen Fällen die Möglichkeit zur Festlegung eines kritischen Trocknungsgrades gegeben, von dem an das Lebensmittel unter schonenden Bedingungen zu Ende getrocknet werden muß, wenn ein qualitativ zufriedenstellendes Produkt erhalten werden soll.

In Abb.1 sind Pflanzenzellen im Normalzustand und bei Plasmolyse dargestellt. Bei fortschreitender Entwässerung des Gewebes gehen durch Zellschrumpfung die semipermeablen Eigenschaften der Tonoplastenhaut verloren, und die charakteristischen Inhaltsstoffe der Zelle werden frei. Bei der Blanchierung mit heißem Wasser werden die gelösten Stoffe ausgewaschen, während bei der Blanchierung mit heißem Wasserdampf und nachfolgender Trocknung eine zentripetale Bewegung der Zellbestandteile eintritt. Sowohl der plasmolytische Test als auch die in dieser Ausführungsform Diffusionstest genannte Prüfmethode erlauben durch die quantitative Bestimmung frei gewordener Stoffe bestimmte Aussagen über strukturelle Veränderungen des Gewebes und damit über den Trocknungsmechanismus. Als Indikator für die Zellschädigung wählten wir das Kaliumion, das nach abgestuften Entwässerungen flammenphotometrisch bestimmt wurde.

Selbst die Festlegung des für eine optimale Lagerhaltung erforderlichen Wassergehalts bereitet Schwierigkeiten, da wir wissen, daß nicht der Wassergehalt als solcher, sondern die durch die Sorptionsisotherme¹⁵ dargestellte Funktion Wassergehalt zu relativer Feuchtigkeit zu berücksichtigen ist, kann doch das Wasser in einem Gut in verschiedener Form vorhanden sein, und zwar als monomolekularer Film, multimolekularer Film oder als Kapillarwasser, so daß Güter mit gleichem

¹² H. MOHLER, *Bewertung gefriergetrockneter Lebensmittel*, 5. Gefrier-trocknungstagung der Leybold-Hochvakuum-Anlagen, Köln 1962; *Dechema-Monographien* 46 (1963) 173; H. MOHLER und H. SULSER, *Chem. Ind. (London)*, 1964, 1291.

¹³ H. MOHLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 52 (1961) 526.

¹⁴ H. SULSER und H. MOHLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 55 (1964) 134.

¹⁵ A.A. HOFER und H. MOHLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 53 (1962) 274; Diss. A.A. HOFER, Universität Basel 1962.

Wassergehalt verschiedene Dampfdrücke aufweisen können und in Mischgütern, die zusammen hermetisch verschlossen gelagert werden müssen, ein unerwünschter Wasseraustausch zwischen den einzelnen Komponenten stattfinden kann¹⁶.

3.2. Tiefkühlung

Die Tiefkühlung als die modernste Art der Lebensmittelkonservierung macht sich die Tatsache zu Nutzen, daß bei tiefer Temperatur die Tätigkeit der Mikroorganismen und die Wirkung der Enzyme praktisch zum Stillstand kommen. Die Lebensmittel werden durch die Kältebehandlung jedoch nicht steril, weshalb in der Tiefkühlindustrie ein neuer Zweig der Bakteriologie, der sich mit den psychophilen (kältetoleranten) Mikroorganismen¹⁷ befaßt, besonders wichtig geworden ist. Von einem Tiefkühlprodukt wird verlangt, daß, angefangen bei der sachgemäßen Kältebehandlung über Verpackung, Lagerung und Transport, die vorgeschriebenen Richtlinien für die sogenannte Tiefkühlkette eingehalten werden. Die großen Vorzüge der Gefrierkonservierung liegen darin, daß die Lebensmittel, vor allem Obst und Gemüse, ihre Farbe, Form, Geruch und Geschmack weitgehend bewahren, d. h. in einem frischwertigen Zustand in ihrer Ganzheit erhalten bleiben. Andererseits birgt dieses Verfahren die große Gefahr der Lebensmittelvergiftung in sich, wenn die Tiefkühlkette unterbrochen und aufgetautes Gut gelagert wird.

3.3. Dosenkonservierung

Die Konservierung mittels Hitzesterilisierung, die vor rund 150 Jahren durch N. APPERT¹⁸ begründet wurde, fand als erste Konservierungsart Eingang in die Industrie, nachdem Überdruckbehälter und maschinell verschließbare Blechdosen als große technische Fortschritte verfügbar geworden waren. Auf Grund der in mehr als einem Jahrhundert gesammelten Erfahrung der Dosensterilisierung gilt noch heute diese Technik für alle anderen Konservierungsverfahren als Standard. Diese Industrie steht der Anwendung ionisierender Strahlen begreiflicherweise noch reserviert gegenüber¹⁹. Die Dosensterilisierung eignet sich für viele Lebensmittel, da sie einen sicheren Schutz vor dem Verderben bietet. Ihre bekannten Nachteile sind das Verkochen, die oft mangelhafte Erhaltung von Farbe, Aroma und Nährwert, weshalb sie z. B. zur Konservierung ganzer Mahlzeiten vielfach nicht in Betracht kommt. Auf die chemische Konservierung sei lediglich hingewiesen.

¹⁶ H. MOHLER, *Dechema-Monographien* 46 (1963) 173.

¹⁷ G. BORGSTROM, *Advances in Food Res.* 6 (1955) 163; K. STOLL, *Mitteilungen der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil*, Flugschrift Nr. 59, Juli 1962; S. C. PRESCOTT und W. L. UNDERWOOD, *Micro-organisms and Sterilizing Processes in the Canning Industries*, in S. A. GOLDBLITH et al., *Introduction to Thermal Processing of Foods*, The Avi Publishing Company, Westport 1961.

¹⁸ S. A. GOLDBLITH et al., *loc. cit.* 17.

¹⁹ W. A. MERCER und J. W. RALLS, *Isotopes Rad. Technol.* 1 (1964) 245; *Annual Report by National Canners Association Research Foundation*, Washington, February 1963.

Tabelle 1. Eindringungsvermögen von γ - und Elektronenstrahlen in Wasser

Strahlen	Energie in MeV	Eindringungstiefe cm etwa
Co-60	1,1 und 1,3 γ	10
Cs-137	0,66 γ	7,5
Elektronen	1	0,5 *
Elektronen	2	1,0
Elektronen	3	1,5

* Für eine gleichmäßige Ionisation von 60 % beträgt die Eindringtiefe nur etwa 0,33 cm.

4. Wirkung ionisierender Strahlen

In der Ernährungsindustrie interessieren heute nur Elektronenstrahlen und durch elektromagnetische Schwingungen erzeugte Energien, vor allem die Gammastrahlen von Co-60 und Cs-137, deren Wirkung nicht verschieden ist, sofern von der Materie die gleiche Dosis absorbiert wird, was beim Bestrahlen von biologischen Systemen innerhalb weiter Grenzen für beide Strahlenarten unabhängig von ihrer Energie zu gelten scheint. Dagegen kann die Strahlenwirkung von der Dosisleistung abhängig sein.

Gamma- und Elektronenstrahlen zeigen ein unterschiedliches Eindringungsvermögen (Tabelle 1), das für erstere um einen Faktor von rund 20 günstiger ist. Es ist charakteristisch, daß die durch Elektronenstrahlen hervorgerufene maximale Ionisierung eines Materials nicht etwa an der Oberfläche, sondern erst bei einer bestimmten Tiefe erfolgt. Für einen 1-MeV-Elektronenstrahl liegt sie für Wasser (Dichte = 1 g/cm³) bei 1,7 mm. An der Oberfläche beträgt die Ionisierung nur 60 %. Der gleiche Effekt wird in einem Abstand von 3,3 mm erreicht, so daß mit einem Elektronenstrahl der Energie von 1 MeV etwa eine Schicht von 3,3 mm Material der Dichte 1 g je cm³ behandelt werden kann. Bei zweiseitiger Bestrahlung (cross-firing) ließe sich jedoch eine Schicht von 8 mm durchstrahlen²⁰.

4.1. Erythembildung

Verfolgt man die Wirkung verschiedener Strahlungen zunehmender Energie auf biologisches Gewebe, z. B. die Erythembildung auf der menschlichen Haut, so läßt sich zeigen, daß für die strahlenbiologische Reaktion offenbar der Ionisationsvorgang entscheidend ist. Ionisierte Atome sind bekanntlich außerordentlich reaktionsfähig²¹.

²⁰ Näheres siehe H. MOHLER, *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen*, Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1958.

²¹ F. WACHSMANN, *Die radioaktiven Isotope und ihre Anwendung in Medizin und Technik*, Bern 1954; F. DESSAUER und K. SOMMERMEYER, *Quantenbiologie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964.

4.2. Treffertheorie²¹

Eine weitere interessante Feststellung ist zu machen, wenn wir der Frage nachgehen, wie viele Ionisationen in einer Zelle zur Auslösung einer bestimmten biologischen Wirkung erforderlich sind. Dabei geht man von der Annahme aus, daß nur ein kleines Volumen im Bakterienleib für die Abtötung des Bakteriums maßgebend sei. Eine einzige Ionisation (oder ein anderer Quanteneffekt) innerhalb dieses Volumens wird als «Treffer» und die darauf beruhende Theorie als «Treffertheorie» bezeichnet. Die Treffervolumina sind klein und zeigen eine lineare Ausdehnung von 10 bis 300 Å. Man nimmt auch Zwei- und allgemein Mehrtreffervorgänge an.

Neben den Treffereffekten sind Sekundärreaktionen in Rechnung zu stellen, die Änderungen in den einzelnen Molekülen und Molekülverbänden auslösen. Im besonderen ist auf die radiologische Zersetzung des in biologischem Material fast immer vorhandenen Wassers unter Bildung von reduzierend und oxydierend wirkenden Spaltprodukten Rücksicht zu nehmen. Außerdem sind Umwandlungen in den angewandten Strahlenarten zu berücksichtigen, indem Photonen der Gammastrahlen Sekundärelektronen auslösen, während bei Anwendung von Elektronenstrahlen im bestrahlten Objekt beim Auftreffen auf geeignete Targets sekundär neben Elektronen auch Photonen entstehen. Schließlich ist die Bremsstrahlungswirkung bei Gammastrahlung zu berücksichtigen.

4.3. Letale Dosis

Im allgemeinen ist die letale Dosis um so größer, je kleiner der Organismus ist²². Nach Tabelle 2 ist die Strah-

Tabelle 2. Angenäherte Letalitätsdosen verschiedener Organismen und zur Erzielung bestimmter Effekte bei Anwendung von Beta- oder Gammastrahlen benötigte Dosen

Organismen bzw. beabsichtigte Effekte	Letalitätsdosis bzw. benötigte Dosis	
Menschen und höhere Tiere	500 bis 1000 rad	
Keimungshemmung (Kartoffeln, Zwiebeln, Karotten)	5 bis	40 krad
Schädlingsbekämpfung in Getreide	25 bis	40 krad
Trichinenbekämpfung	15 bis	30 krad
Insekten und Insekteneier	25 bis	100 krad
Pasteurisation von Lebensmitteln	0,1 bis	1 Mrad
Vegetative Formen von Bakterien (mit Ausnahmen)	0,1 bis	1 Mrad
Hefen und Schimmelpilze (asporogene)	0,1 bis	1 Mrad
Bakteriensporen	0,1 bis	5 Mrad
Lebensmittelsterilisation	3 bis	5 Mrad
Vireninaktivierung	1 bis	15 Mrad
Enzyminaktivierung	2 bis	10 Mrad

²² J. KUPRIANOFF und K. LANG, *Strahlenkonservierung und Kontamination von Lebensmitteln*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1960; J. KUPRIANOFF, *Handbuch der Kältetechnik*, Band 10, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960.

lenresistenz der Sporen 2000 bis 4000 mal so hoch wie diejenige für Menschen. Vegetative Formen der Bakterien werden im allgemeinen mit einer Bestrahlungsdosis von 0,1 bis 0,5 Mrad abgetötet. Hefen und Schimmelpilze benötigen bis zu 1 Mrad, Sporen bis zu 5 Mrad. Zur Zerstörung von 99,99 % des Toxins von *Cl. botulinum* bedarf es 9 Mrad. Besonders hohe Dosen sind auch zur hinreichenden Inaktivierung von Enzymen erforderlich (bis 10 Mrad).

Die Festlegung einer erforderlichen Dosis hängt von der gestellten Aufgabe ab. Besteht bei einem Produkt die Möglichkeit einer Infektion mit *Cl. botulinum*, so wäre die Sterilisationsdosis für den strahlenresistentesten Stamm dieser Mikrobenart die erforderliche Minimaldosis, die zwischen 4 und 5 Mrad liegt. Zur Eliminierung von *Salmonella* in Trocken- oder Gefriererei genügen dagegen Dosen von 0,3 bis 0,7 Mrad, wobei andere unschädliche Keime allenfalls nicht abgetötet werden, das Produkt somit nur pasteurisiert ist.

4.4. Energetische Verhältnisse

Wir schließen einige energetische Überlegungen an.

$$1 \text{ Mrad} \triangleq 10^8 \text{ erg/g und}$$

$$1 \text{ erg} \triangleq 2,389 \cdot 10^{-8} \text{ cal} \triangleq 2,78 \cdot 10^{-14} \text{ kWh,}$$

folglich ist 1 Mrad rund 2,4 kcal/kg oder rund 2,8 Wh/kg, d.h. Wasser von Zimmertemperatur würde durch 1 Mrad nur um 2,4°C erwärmt, daher der Ausdruck «Kaltsterilisation».

Für die Frage nach der Wirtschaftlichkeit der Strahlenbehandlung von Lebensmitteln ist es wichtig zu wissen, welche Dosen zur Erzielung bestimmter Effekte nötig sind. So werden zur Enzyminaktivierung bis 10 Mrad oder etwa 30 Wh/kg benötigt, während zur Keimungsverhinderung pflanzlicher Produkte (z.B. Kartoffeln) nur etwa 0,01 Mrad oder etwa 0,03 Wh/kg erforderlich sind.

Wir interessieren uns ferner für die Anzahl der durch eine bestimmte Strahlendosis veränderten Moleküle und nehmen für G (=beteiligte Moleküle pro 100 eV) den Wert 3,3 und für M (=Molekulargewicht) den Wert von 300 an, dann läßt sich auf Grund der Gleichung:

$$1 \text{ Mrad} \triangleq 0,625 \cdot 10^{20} \text{ eV/g}$$

berechnen, daß 1000 Mrad nötig sind, um im Mittel eine einzige chemische Bindung pro Molekül zu ändern oder mit 1 Mrad würde in 1000 Molekülen nur eine einzige Bindung beeinflusst²³. Die durch die Bestrahlung in der Größenordnung von 1 Mrad ausgelösten chemischen Effekte sind also äußerst bescheiden, dennoch genügen sie in vielen Fällen, um die Anwendung ionisierender Strahlen in der Lebensmittelindustrie in Frage zu stellen.

²³ H. MOHLER, *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen*, Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1958.

Tabelle 3. In Bearbeitung stehende Bestrahlungsverfahren und ihre erforderlichen Dosen

Verfahren	Ursache des Verderbs	Dosis (Mrad)
Sterilisierung von Fleisch (Lagerung bei Raumtemperatur)	Bakterien (besonders <i>Cl. botulinum</i>)	4 bis 5
Sterilisierung besonderer Nahrungsmittelzusätze, z. B. Gewürze	Bakterien (vegetative und sporenbildende)	1 bis 3
Verlängerung der Lagerfähigkeit im Kühlschrank von Fleisch, Fisch usw.	Bakterien (vegetative)	0,05 bis 1
Lagerung von Früchten	Schimmelpilze	0,1 bis 0,5
Vertilgung von Mikroorganismen, z. B. in gefrorenen Eiern, Fleisch, Kokosnüssen	Salmonellen	0,5 bis 1,0
Ungeziefervertilgung in Getreide	Insekten	0,02
Lagerung von Wurzelgemüse, z. B. Kartoffeln, Zwiebeln	Keimung	0,01
Vertilgung von Parasiten in Fleisch	<i>Trichinella spiralis</i> <i>Cysticercus bovis</i>	0,01

5. Heutiger Stand der Lebensmittelbestrahlung

Unseren Diskussionen legen wir das rad (radiation absorbed dose) bzw. das Millionenfache, das Megarad (Mrad), zugrunde und unterteilen die heute in Bearbeitung stehenden, in Tabelle 3 zusammengefaßten Verfahren in drei Gruppen²⁴, nämlich solche mit

- hohen Dosen: 2 bis 5 Mrad
- mittleren Dosen: 0,05 bis 1 Mrad
- niedrigen Dosen: < 0,05 Mrad,

wobei sich allgemeine Gesichtspunkte ableiten lassen.

5.1. Verfahren mit hohen Dosen

5.11. Sterilisationsdosis

Hier handelt es sich um die Standardisierung der besonders vom U.S. Army Quartermaster Corps angestrebten Sterilisierung von Fleisch und Fleischwaren. Als Testorganismus wurde *Cl. botulinum*²⁵ gewählt und festgelegt, daß zu seiner Abtötung in nichtsaurem Medium 4,5 Mrad erforderlich sind. Dabei ging man von der Annahme aus, daß zur Reduktion des *D*-Wertes um eine Einheit eine Dosis von $3,5 \cdot 10^5$ rad und zur Reduktion um 12 Einheiten, d. h. von 10^{12} auf 10^0 , $4,2 \cdot 10^6$ rad erforderlich sind. Da eine *D*-Einheit den Bakteriengehalt um 90 % reduziert, sind 13 Dezimaldosen erforderlich,

damit kein Mikroorganismus überlebt²⁶. Eine Bestrahlungsdosis von 4,5 Mrad gilt nun in den USA allgemein als Sicherheitsdosis.

5.12. Rindfleisch

In einem mit 4,5 Mrad bestrahlten Rindfleisch werden nur 50 % des Kathepsins zerstört. Die verbleibenden 50 % des proteolytisch wirksamen Enzyms greifen Eiweiß an, setzen Aminosäuren frei und verursachen unerwünschte Textur-, Geruchs- und Geschmacksveränderungen, auch die Farbe wird ungünstig beeinflusst. Durch Gaschromatographie und Massenspektroskopie wurden in bestrahltem Rindfleisch 41 verschiedene Komponenten identifiziert, und immer noch verbleiben 20 zu identifizierende Verbindungen, die bei der Bestrahlung dieses Fleisches entstehen und nachteilig in Erscheinung treten²⁷. Ein mit 4,5 Mrad bestrahltes Rindfleisch ist somit zwar steril, jedoch infolge unvollständiger Enzyminaktivierung nicht genügend haltbar. Man ist dabei, das Problem der nichtthermischen Enzyminaktivierung in Angriff zu nehmen, z. B. mit Mikrowellen, um die Nachteile der Blanchierung zu umgehen, bleibt aber vorerst auf dieses Verfahren angewiesen. In England wird studiert, unerwünschte Geruchs- und Geschmackskomponenten von mit einer Sterilisationsdosis bestrahltem Fleisch durch Aktivkohle, die in die Verpackung gegeben wird, zu adsorbieren²⁸. Auch wird geprüft, ob nicht für bestimmte Produkte mit weniger als 4,5 Mrad die erwünschte Haltbarkeit erzielt werden kann.

Unbeschadet dieser Schwierigkeiten beabsichtigt die U.S. Army im Verlaufe der kommenden Jahre u. a. um die Zulassung folgender, mit 4,5 Mrad bestrahlter Produkte nachzusuchen: Hühnerfleisch, Schweinefleisch, Schinken, Shrimps und Rindfleisch.

5.13. Speck

Günstig liegen die Verhältnisse bei Speck. Die U.S. Food and Drug Administration bewilligte im Februar 1963 ein Gesuch des U.S. Army Radiation Laboratory in Natick um Zulassung zum menschlichen Konsum von in Scheiben geschnittenem, roh in Büchsen abgefülltem Speck, der mit 4,5 Mrad (Co-60) bestrahlt worden war. Bestrahlter Speck ist bei Zimmertemperatur 24 Monate und bei etwa 35 °C 16 Monate lagerfähig. Dieses Ereignis wurde wie folgt kommentiert²⁹: «Except for canning, developed approximately 150 years ago, radiation processing is the only completely new method of processing

²⁴ F. J. LEY, Report of the Meeting on the Wholesomeness of Irradiated Foods (FAO, WHO, IAEA, Brussels 23–30 October 1961), Rome 1962; S. JEFFERSON, Massive Radiation Techniques, George Newness, London 1964.

²⁵ E. C. DICKSON, Botulism, in S. A. GOLDBLITH et al., Introduction to Thermal Processing of Foods, The Avi Publishing Company, Westport 1961.

²⁶ C. F. SCHMIDT, Report of the European Meeting on the Microbiology of Irradiated Foods (FAO, International of Microbiological Societies, Paris 20–23 April 1960), Rome 1961; E. E. DEAN und D. L. HOWIE, Activities Report of the U.S. Armed Forces Food and Container Institute 15 (1963) 174.

²⁷ E. WIERBICKI, Activities Report of the U.S. Armed Forces Food and Container Institute 15 (1963) 160.

²⁸ D. N. RHODES, Bull. Irrad. Aliments 4 (1964) Nr. 3, A 8.

²⁹ E. S. JOSEPHSON, Activities Report of the U.S. Armed Forces Food and Container Institute 15 (1963) 67, vgl. auch S. 8; ferner E. WIERBICKI, loc. cit.

foods developed since the dawn of history». Es sind nun ausgedehnte Verpflegungsversuche mit Truppen im arktischen, tropischen und normalen Klima geplant. Auch mit einem 5-MeV-Linearakzelerator bestrahlter Speck und mit nicht mehr als 5,6 Mrad absorbierter Dosis wurde von der FDA genehmigt, und Versuche mit mehr als 5 MeV sind im Gange.

5.2. Verfahren mit mittleren Dosen

Bei Fleisch, Fisch, Früchten und Gemüsen erwies sich die Strahlenpasteurisierung als zusätzliches Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit kühl (nicht gefroren) gelagerter Lebensmittel. Auf die Bestrahlung von Eiern zur *Salmonella*-Vernichtung wurde bereits hingewiesen. Bei Gefriereiern ist dies heute das einzige Pasteurisierungsverfahren, das ohne Auftauen der gefrorenen Eier erfolgreich ist.

5.21. Fleisch und Fische

Seit 1957 arbeitet das «Danish Meat Research Institute» in Roskilde, das über eine 1500-Curie-Co-60-Quelle und einen 10-MeV-Linearakzelerator verfügt, am Problem der Haltbarmachung von Fleisch und Fleischprodukten durch ionisierende Strahlen. Nachdem Schinken mit 5 Mrad zwar völlig sterilisiert werden konnte, jedoch mit Auftreten eines starken *off-flavor*, gelang es, bei gesalzenem Schinken in Büchsen durch Erhitzung auf 65 bis 75 °C mit 0,5 Mrad kommerzielle Sterilisierung zu erzielen. Das Produkt zeigte gute Textur und Farbe, aber immer noch einen schwachen *off-flavor*, der durch Zusatz von 500 p.p.m. Vitamin C etwas behoben werden konnte. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Die Bestrahlungskosten werden bei einer Kapazität von 20 000 t/Jahr und unter Verwendung von Co-60 auf 6,5 Rp./kg geschätzt, die Elektronenbestrahlung beträgt etwa die Hälfte davon³⁰.

Kürzlich wurde eine amerikanisch-kanadische Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Bestrahlung von Poulets mit 250 000 bis 750 000 rad zur Verlängerung der Lagerfähigkeit bei -1 bis +10 °C bekanntgegeben³¹.

In den USA macht die Radiopasteurisierung von Meeresfischen große Fortschritte, und man hofft, in etwa drei Jahren das kommerzielle Stadium erreicht zu haben. Im Vordergrund stehen Kabeljau, Schellfisch usw. Die Bestrahlungskosten sollen auf etwa 9 Rp./kg und weniger gesenkt werden³². Für diese Versuche steht eine

300 000-Curie-Co-60-Quelle in Aussicht. Das gleiche Problem wird auch in verschiedenen anderen Ländern bearbeitet³³.

5.22. Früchte

Über die Verwendung ionisierender Strahlen zur Haltbarmachung von Obst und Weinbauerzeugnissen liegt ein Literaturbericht von E. STUTZ vor³⁴. Zur Bestrahlung von Frischkonsumfrüchten mit dem Ziele, deren Lagerzeit beim Verteilen zu verlängern, genügen Dosen zwischen 0,1 bis 1 Mrad. Mit 0,1 bis 0,2 Mrad bestrahlte Trauben hielten sich bei 5 °C während vier Wochen in verkäuflicher Qualität. 0,3 Mrad und mehr wirkten sich bereits ungünstig auf die Farbe aus. Mit 0,25 Mrad bestrahlte Sauerkirschen zeigten geringere Verderbnis als niedriger oder höher bestrahlte Proben. Bemerkenswert ist der Befund, daß zu starke Bestrahlung (0,5 Mrad) die Infektionsfähigkeit infolge Strahlungsschäden wiederum erhöht. Diese Beobachtung konnte nicht bei allen Sorten gemacht werden. Mit 0,3 Mrad bestrahlte Süßkirschen waren weniger anfällig auf Fäulnis als unbestrahlte. Bei 0,5 Mrad wurden ungünstige organoleptische Veränderungen festgestellt. Äpfel (z.B. Sorte Golden Delicious) wiesen nach Bestrahlung mit 0,05 bis 0,1 Mrad nur geringe Verderbnis während der Lagerung über ein Jahr bei 1 ° bis 4 °C im Vergleich zu Kontrollproben auf. Von Einfluß auf die Strahlenwirkung kann auch die Zeitspanne zwischen der Ernte und der Bestrahlung sein. Mit Elektronenbestrahlung (1 MeV) von rund 0,1 bis 0,3 Mrad wurde der Pilzbefall bei Äpfeln, die bei 0 ° bis 2 °C gelagert wurden, nicht gehemmt. Es ist aber zu bemerken, daß die Resultate aus verschiedenen Laboratorien nicht immer eindeutig sind. Immerhin kann gesagt werden, daß Dosen von 0,2 bis 0,4 Mrad für die Bestrahlung von Frischkonsumfrüchten zur Verhütung rascher Fäulnis am kurzfristigen Lager günstig sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß schon Dosen von 0,03 Mrad die Gewebefestigkeit beeinträchtigen können. Bei Beerenobst wurde gefunden, daß Dosen von etwa 0,15 bis 0,2 Mrad bei vorgekühlten Früchten (8 bis 12 °C) sich sehr gut auf die Haltbarkeit auswirken. Die Früchte müssen jedoch vor dem Bestrahlen bereits verpackt sein. Man ist daher auf Gammastrahlen angewiesen. Die Lagerdauer derart behandelter Beeren bei 2 bis 7 °C beträgt 15 bis 20 Tage.

Ein gemeinsames Gesuch von U.S. Atomic Energy Commission (AEC) und U.S. Army zur Verlängerung der Lagerzeit frischer Orangen und Zitronen mittels pasteurisierend wirkender Dosen (75 000 bis 200 000 rad) Co-60-Strahlen wurde der FDA am 25. November 1963 eingereicht³⁵.

Von der U.S. Army wurde in Verbindung mit der AEC das Gesuch zur Freigabe von mit 0,3 Mrad bestrahl-

³⁰ PAUL-IVAR E. HANSEN, *Bull. Irrad. Aliments* 3 (1964) Nr. 3, A 10.
³¹ Schweiz. Vereinigung für Atomenergie (SVA), Bulletin Nr. 13/1964, S. 13.

³² *Nucleonics* 21 (1963) Nr. 11, p. 19; E. WIERBICKI, *loc. cit.*; B. E. PROCTOR, S. A. GOLDBLITH, J. T. R. NICKERSON und D. F. FARKAS, *Evaluation of the Technical, Economic, and Practical Feasibility of Radiation Preservation of Fish*, U.S. Atomic Energy Commission, April 1960; U.S. Atomic Energy Commission *Program on Radiation Preservation of Certain Fish and Fruits*, October 1962; J. W. SLAVIN, M. A. STEINBERG und TH. J. CONNORS, *Low-Level Radiation Preservation of Fishery Products*, U.S. Atomic Energy Commission, April 1963; E. MACHUREK, *Bull. Irrad. Aliments* 4 (1964) Nr. 4, A 2.

³³ D. N. RHODES, interner ENEA-Bericht SEN/IR (1963) 7; *Bull. Irrad. Aliments* 4 (1964) Nr. 4, A 9.

³⁴ E. STUTZ, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* 72 (1963) 538; H. LÜCK und R. KOHN, *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* 55 (1959) 219.

³⁵ E. WIERBICKI, *loc. cit.*

tem Fruchtekompost (Aprikosen, Pflirsichen, Äpfeln und Pflaumen) gestellt³⁶.

Bei der Bestrahlung von Fruchtsäften wird vor allem die Hemmung der Hefen bezweckt, die je nach Stamm bei 0,5 oder erst bei 2 Mrad (z.B. Weinhefe) inaktiviert werden.

5.23. Weizen

Die FDA hat am 23. August 1963 einem Gesuch, Weizen und Weizenprodukte zum Schutz vor Verderb mit 50000 rad zu bestrahlen, entsprochen. Dieses Gesuch ist sehr verständlich, wenn man bedenkt, daß 10% der Weltproduktion an Getreide durch Insekten, Nagetiere und Pilze vernichtet werden. Das Gesuch wurde von L. E. BROWNELL, Universität Michigan, der sich auf Forschungsunterlagen der U.S. Army stützte, eingereicht³⁷.

5.24. Cellulose

Durch Einwirkung ionisierender Strahlung kann bei Vegetabilien eine Erweichung hervorgerufen werden, ein Effekt, der nach Versuchen mit reiner Cellulose, die mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Basel durchgeführt wurden, durch ein Anfärbeverfahren erfaßt werden kann³⁸. Als Strahlenquelle stand eine Hectocurie-Co-60-Quelle zur Verfügung³⁹.

5.3. Verfahren mit niedrigen Dosen

Hierher gehört vor allem die Bestrahlung von Kartoffeln zur Verhinderung der Keimung, worüber wir in bezug auf die Anwendung ionisierender Strahlen in der Ernährungsindustrie gegenwärtig die größte Erfahrung besitzen. Rußland produzierte schon 1960 für den Konsum bestimmte bestrahlte Kartoffeln, während die Atomic Energy of Canada Ltd. (AECL) bald darauf folgte. Über die kanadischen Versuche liegen in Einzelheiten gehende Publikationen vor⁴⁰, auf die wir nun eintreten werden.

5.31. Bestrahlung von Kartoffeln

Die ersten kanadischen Versuche liegen etwa zehn Jahre zurück; sie liefen parallel mit ähnlichen Bemühungen in den USA, England, Rußland, Norwegen, Frankreich, Polen und Japan. Einem am 1. August 1960

³⁶ E. S. JOSEPHSON, *loc. cit.*

³⁷ L. E. BROWNELL, T. HORNE und W. J. KRETLOW, *Petition for the Use of Gamma Radiation to Process Wheat and Wheat Products for the Control of Insect Infestation*, July 1962.

³⁸ H. SULSER, H. MOHLER und H. LÜTHY, in Vorbereitung.

³⁹ H. LÜTHY und H. MOHLER, in Vorbereitung.

⁴⁰ Report on the Results of the Canadian Pilot Scale Potato Irradiation Program 1961-1962 Season by Atomic Energy of Canada Ltd., Commercial Products, Ottawa (Canada), in *Gamma Irradiation in Canada*, Vol. 3, März 1964, S. 42.

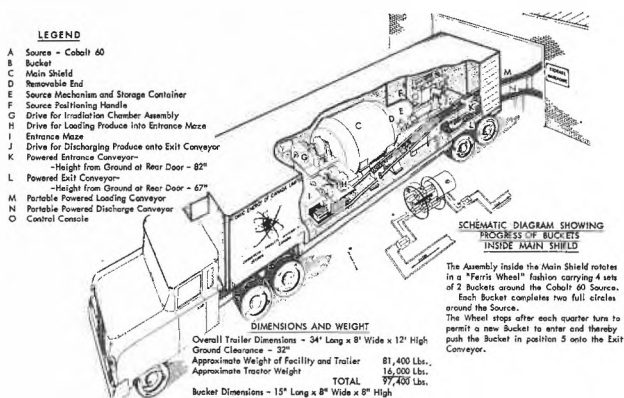


Abb. 2. Pilot-Bestrahlungsanlage für Kartoffeln der Atomic Energy of Canada Limited, Commercial Products Division

von der AECL dem kanadischen Directorate of Foods and Drugs unterbreiteten Gesuch, Kartoffeln, die nicht stärker als bis 10000 rad bestrahlt wurden, für den menschlichen Konsum freizugeben, wurde entsprochen. Nachdem Anfang 1961 die kanadischen Kartoffelproduzenten sich an einem solchen Versuch interessierten, wurde der Bau einer fahrbaren Bestrahlungsanlage beschlossen, die in der Ernte 1961 eingesetzt werden sollte. Die auf der Straße, der Schiene und dem Wasser transportierbare Pilot-Anlage (Abb. 2) ist 10,4 m lang und mit einer 18000-Curie-Co-60-Quelle ausgerüstet, die pro Stunde etwa 1 t Kartoffeln mit einer Dosis von 8000 rad zu bestrahlen vermag. Zur Applizierung dieser zur Verhinderung der Keimung der Kartoffeln genügenden Dosis wurden 4 Minuten benötigt. Insgesamt gelangten 357 t Kartoffeln zur Bestrahlung, die nachher in 26 Depots gelagert wurden. Die Keimung konnte während 4 bis 10 Monaten bei einer Lagertemperatur bis 27°C (80°F) verhindert werden. Die Kartoffeln kamen in verschiedensten Varianten, roh und verarbeitet, auf den Markt, ohne daß vom Konsumenten irgendwelche negativen Reaktionen erfolgt wären. Über die Bestrahlungskosten liegen, auch wenn man Unterlagen aus anderen Ländern berücksichtigt, keine endgültigen Berechnungen vor; sie dürften jedoch heute noch mindestens um ein Dreifaches höher liegen als die Kosten der chemischen Verfahren zur Sprossungsverhinderung, die in der Schweiz etwa Fr. 5.-/t betragen. Dabei ist in Rechnung zu stellen, daß solche Bestrahlungsanlagen nur drei bis vier Monate pro Jahr in Betrieb sind. Nach neuesten Mitteilungen der AECL wird die Bestrahlung von Kartoffeln in Kanada heute noch nicht kommerziell durchgeführt.

In Frankreich reichte die durch Initiative von P. VIDAL⁴¹ entstandene Gesellschaft «Conservatome» in Lyon der zuständigen Behörde ein Gesuch zur Bestrahlung von Kartoffeln ein, und in den USA gab die Food and Drug Administration kürzlich bestrahlte Kartoffeln für den Konsum frei.

⁴¹ P. VIDAL, *SVA-Bull.*, Nr. 10/1963, Beilage.

5.4. Forschungen in den USA

Die USA zeigen auf dem Gebiet der Bestrahlung von Lebensmitteln heute unzweifelhaft die größten Anstrengungen, und, wie an der International Conference on Radiation Research, die vom 14. bis 16. Januar 1963 im Forschungszentrum der U.S. Army in Natick (Mass.), durchgeführt wurde, zu vernehmen war, liegen die Anfänge zwanzig Jahre zurück. Seit 1953 befaßt sich im besonderen das U.S. Army Quartermaster Corps mit der Haltbarmachung von Lebensmitteln durch ionisierende Strahlen, die bald zu bemerkenswerten Resultaten führten, so daß ein großes Forschungszentrum in Stockton (Kalifornien) mit einer 2-Millionen-Curie-Co-60-Anlage und einem 30-MeV-Linearakzelerator zur Bestrahlung großer Mengen von Lebensmitteln geplant wurde. Der Bau der Anlage wurde jedoch eingestellt, nachdem bei der Verfütterung bestrahlter Lebensmittel an Tiere Schäden beobachtet wurden und auch Fragen der Wirtschaftlichkeit und des Marketing noch ungenügend abgeklärt schienen. Es zeigte sich aber, daß die Fütterungsversuche unrichtig interpretiert wurden⁴² und gute Aussichten für die industrielle Anwendung der Strahlenkonservierung von Lebensmitteln bestehen würden.

Wie U. HOCHSTRASSER⁴³ und P. FEUZ⁴⁴ zeigten, laufen seit 1960 in den USA zwei Programme nebeneinander. Dasjenige der Armee konzentriert sich auf die Lebensmittelsterilisierung (Radiosterilisierung), während die U.S. Atomic Energy Commission (AEC) sich mit der Lebensmittelpasteurisierung (Radiopasteurisierung) befaßt. Der Armee sind folgende Probleme zugeteilt: 1. militärische Anwendung und Erforschung der Wirtschaftlichkeit von bestrahlten Lebensmitteln, 2. Abklärung der Gefahrlösigkeit solcher Lebensmittel, 3. Untersuchung von Lebensmitteln vor und nach der Bestrahlung, 4. Erforschung der Abtötung von Mikroorganismen, 5. Kerneffekte in Lebensmitteln, 6. Bewertung bestrahlter Lebensmittel, 7. Verpackungsstudien.

Zur Durchführung dieser Forschung wurde der Armee in Natick ein Bestrahlungslaboratorium mit einer 1,1-Millionen-Curie-Co-60-Quelle und einem 24-MeV-Linearakzelerator zur Verfügung gestellt⁴⁵.

Im Gegensatz zur Armee besitzt die AEC für ihr Bestrahlungsprogramm keine eigenen Forschungslaboratorien, sondern vergibt Aufträge an Hochschulinstitute und andere Forschungsinstitutionen. Im Bericht von P. FEUZ⁴⁴, *Der Stand der Konservierung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen in den USA*, sind gegen vierzig solcher Verträge mit einem Kostenaufwand von \$1214250.- aufgeführt. Der Schwerpunkt der Forschung der AEC liegt auf der Pasteurisierung von Meeresfischen

und Früchten, um deren Haltbarkeit um einige Tage oder Wochen zu verlängern, in der Meinung, daß auf diesem Gebiet am ehesten kommerziell aussichtsreiche Projekte zu erzielen seien⁴⁶.

5.5. Forschungen in anderen Ländern

Über die Anstrengungen der Mitgliedstaaten der OECD auf dem Bestrahlungsgebiet orientiert ein Bericht⁴⁷ über die 5. Sitzung der Study Group on Food Irradiation der European Nuclear Energy Agency, die vom 14. bis 15. November 1962 in Paris abgehalten wurde und wo besonders die im Vergleich zu anderen Ländern geringe Aktivität der Schweiz auffällt. Über Forschungen in Finnland berichtete J. K. MIETTINEN⁴⁸, über Polen E. PIJANOWSKI⁴⁹, über Indien P. B. MATHUR⁵⁰, über Venezuela J. R. DIAZ⁵¹ und über Australien W. J. SCOTT⁵². Aus Rußland liegen fast keine Informationen vor. Sehr aktiv ist Japan.

6. Sterilisieren von medizinischen und pharmazeutischen Produkten⁵³

6.1. Allgemeine Bemerkungen

Die Hitzesterilisierung und Gassterilisierung, als die derzeit wichtigsten Verfahren, haben beide eng abgegrenzte Anwendungsbereiche, die sich nur wenig überschneiden. Zur Erzeugung vollkommener Sterilität ist die Erhitzung das sicherste Mittel. Temperaturempfindliche Objekte lassen sich aber nicht auf diese Weise behandeln; es sei hierbei an Kunststoffmaterialien und biologische Flüssigkeiten wie Seren erinnert. Bei Artikeln aus Kunststoffen kann man sich mit der Gassterilisierung behelfen. Diese Methode ist jedoch nur dort anwendbar, wo es sich um Oberflächensterilisierung handelt. Ohne auf die Technik der Gassterilisierung näher einzutreten, soll hier erwähnt werden, daß die Sterilisierung von Ampullen oder Tuben usw. nur durch Hitzesterilisierung geschehen kann. Letztere Methode ist die wirtschaftlichere. In der pharmazeutischen Industrie werden für hitzelabile Präparate Sterilisationsmethoden, wie Filtration, Ultraviolettbestrahlung und chemische Desinfektion, verwendet. Die erwähnten Methoden sind jedoch, abgesehen von

⁴⁶ J. E. MACHUREK, *Bull. Irrad. Aliments* 1 (1961) Nr. 4, A 3; 4 (1964), Nr. 4, A 2.

⁴⁷ *Bull. Irrad. Aliments* 3 (1963) Nr. 3, A 7.

⁴⁸ J. K. MIETTINEN, *Bull. Irrad. Aliments* 2 (1962) Nr. 4, A 3.

⁴⁹ E. PIJANOWSKI, *Bull. Irrad. Aliments* 3 (1962) Nr. 1 und 2, A 2.

⁵⁰ P. B. MATHUR, *Bull. Irrad. Aliments* 3 (1962) Nr. 1 und 2, A 10.

⁵¹ J. R. DIAZ, *Bull. Irrad. Aliments* 3 (1962) Nr. 1 und 2, A 11.

⁵² W. J. SCOTT, *Bull. Irrad. Aliments* 2 (1962) Nr. 4, A 4.

⁵³ The Use of Gamma Radiation Sources for the Sterilisation of Pharmaceutical Products, Report of a Working Party, *Ass. Brit. Pharm. Ind.*, London 1960; D. B. POWELL und B. A. BRIDGES, *Research* 13 (1960) 151; K. KÄNDL und H. GAISCH, *Studientagung vom 19. und 20. September 1963 des Foratom und der SVA* (Schweizerische Vereinigung für Atomenergie); K. H. PETER, *Acta Medico Technica* 10 (1962) 462, 512; S. JEFFERSON, *Massive Radiation Techniques*, George Newnes, London 1964 (Bericht über die Forschungen der Irradiation Group in Wantage).

⁴² E. E. DEAN und D. L. HOWIE, *loc. cit.*

⁴³ U. HOCHSTRASSER, *SVA-Bull.*, Nr. 8/1960, Beilage; E. W. SCOTT, *Bull. Irrad. Aliments* 1 (1960) 8.

⁴⁴ P. FEUZ, *SVA-Bull.*, Nr. 16/1963, Beilage; W. B. LEVIN, *Bull. Irrad. Aliments* 2 (1961) Nr. 2, A 6.

⁴⁵ *Activities Report of the U.S. Armed Forces Food and Container Institute* 15 (1963) 3.

Vor- und Nachteilen, die von Fall zu Fall verschieden sind, in der Regel teuer, zeitraubend und erfordern sorgfältige Kontrolle.

Gegenüber diesen Methoden ist die Strahlensterilisation universell anwendbar. Bei Verwendung von Gamma-Strahlung, wie sie etwa Co-60 liefert, kann man beliebiges Material in beliebiger Verpackung sicher «kaltsterilisieren». Unter den meisten Bedingungen ist eine Sterilisationsdosis von 2,5 Mrad für pharmazeutische und medizinische Produkte ausreichend. Diese Zahl basiert auf der Annahme einer Reduktion der Keimzahl um 7 bis 8 Größenordnungen, gemessen an *Cl. sporogenes*. Diesen Organismus wählte man wegen seiner relativ hohen Strahlenresistenz als Testobjekt.

Als Strahlenquellen kommen wie in der Ernährungsindustrie Gamma- und Elektronenstrahlen in Frage. Die Dosisleistung hat einen Einfluß auf die Strahlenempfindlichkeit der Mikroorganismen, doch wählt man für die Bestrahlung derart weite Toleranzen der Dosierung, daß bei der technischen Anwendung dieser Einfluß vernachlässigt werden kann. Die meisten industriellen Anlagen mit Co-60-Quellen arbeiten mit einer Dosisrate von etwa 10^5 bis $5 \cdot 10^6$ rad/h. Folgende Zahlen ermöglichen eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der Strahlensterilisation: Unter der Annahme einer Dosis von 2,5 Mrad und einem Durchsatz von 2,5 Millionen kg bestrahltes Gut pro Jahr sowie einer 10prozentigen Abschreibung der Anlagekosten ergibt sich ein Preis von 25 Rp./kg.

6.2. Immunologie

Auf dem Gebiet der Immunologie mag sich die ionisierende Strahlung nützlich erweisen für folgende Zwecke:

- Sterilisierung von mikrobiellen Vakzinen
- Sterilisation von mikrobiellen Antigen-Komplexen und chemischen Vakzinen (auch während der Präparation)
- Herstellung von Vakzinen durch Strahleninaktivierung lebender Mikroorganismen
- Sterilisierung von Antiseren

Die hierüber publizierten Arbeiten, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, berichten von Erfolgen und Mißerfolgen. Doch werden durch zukünftige Untersuchungen manche gegenwärtigen Schwierigkeiten beseitigt werden können.

6.3. Biologisches Gewebe

Biologische Gewebe sind bekanntlich schwierig zu sterilisieren, und die verwendeten Methoden stellen oft einen Kompromiß dar zwischen dem maximal erreichbaren Sterilitätsgrad und dem tolerierbaren Minimum an Gewebeschäden. Da diese Gewebe normalerweise für chirurgische Zwecke verwendet werden, wofür der Standard der Sterilität hoch sein muß, lag es auf der Hand,

die Möglichkeiten der radiologischen Behandlung mit ihren Vorteilen, wie gute Penetration, leichte Sterilisierbarkeit, geringe Temperaturerhöhung, einer näheren Prüfung zu unterziehen. Die bisher erzielten Ergebnisse sind noch kaum befriedigend. Der rasch wachsende und erfolgreiche Gebrauch von künstlichen Ersatzarterien für Patienten, die an Gefäßkrankheiten leiden, dürfte sich hier in Zukunft eher durchsetzen. Hingegen scheint die Strahlensterilisation von gefriergetrocknetem Knochengewebe einige Erfolge zu verzeichnen.

6.4. Verschiedenes

Ein besonderer Vorteil der Strahlensterilisation zeigt sich bei klinischen Instrumenten und Apparaten, indem neue Materialien, die Weiterentwicklungen ermöglichen, auf schnellste Weise sterilisiert werden können. So wurden in angelsächsischen Ländern Plastikkalypelle entwickelt, die nur eine sehr schmale Stahlschneide besitzen, dem Arzt steril verpackt zur Verfügung stehen und nach Gebrauch weggeworfen werden, da ihr Preis sehr gering ist. Übereinstimmend wird berichtet, daß die Körperverträglichkeit von strahlensterilisierten chirurgischen Fäden ebenso gut ist wie von hitzesterilisiertem Material.

Soviel ist heute klar, daß die Zukunft der Strahlensterilisation medizinischer Produkte im industriellen Maßstab gesichert ist. Das gleiche läßt sich nicht sagen über die Zukunft dieser neuen Technik in Spitälern wegen der hohen Anschaffungskosten. Ein Faktor, der eine Verbilligung der Sterilisierung im Rahmen des gesamten Produktionsganges bringen kann, beruht auf der leichten Automatisierbarkeit dieser Methode. Insbesondere Isotopenanlagen, z.B. Co-60, können wartungsfrei und durchlaufend arbeiten, da sich die mechanischen Teile auf ein Minimum reduzieren lassen und praktisch nur aus einem Fördermechanismus bestehen. Bei einer organisatorischen Umstellung in den derzeitigen Firmen könnten die versandfertig verpackten Produkte kontinuierlich sterilisiert werden. Die Sterilisierung pharmazeutischer Produkte ist gegenwärtig noch nicht allgemein anwendbar, da die Voraussage, welchen Effekt die Bestrahlung auf ein bestimmtes Präparat haben wird, schwierig ist. Allgemein gesprochen wird eine Substanz, die als trockenes Pulver vorliegt, resistenter sein als in Lösung oder in Suspension. Für jedes Produkt sind im einzelnen Untersuchungen durchzuführen, ob nicht unerwünschte strahlenchemische Veränderungen auftreten.

Dieser Teil wurde in verdankenswerter Weise von Herrn Dr. H. SULSER, Zürich, bearbeitet.

7. Wholesomeness

Nicht ganz zutreffend wird der aus Amerika stammende Begriff «wholesomeness» mit «comestibilité» und «Bekömmlichkeit» übersetzt, aber selbst an dem von der FAO, WHO und IAEA vom 23. bis 26. Oktober 1961 in Brüssel durchgeführten «Meeting on the Whole-

someness of Irradiated Foods» konnte man sich nicht darüber einigen, was der amerikanische Begriff alles in sich vereinige. Unzweifelhaft steht nicht die kulinarische, sondern die biologische Bekömmlichkeit in Diskussion. In diesem Sinne ist ein bestrahltes Lebensmittel, das während längerer Zeit an Tiere verfüttert wurde, bekömmlich, wenn es nicht

- unbekannte Krankheiten hervorruft und bekannte Krankheiten fördert,
- die Lebensdauer verkürzt,
- die Wachstumsrate verringert,
- die Fruchtbarkeit und die Laktation beeinträchtigt.

Wir müssen uns mit diesen Angaben unter Hinweis auf den 1962 erschienenen Bericht über die Tagung in Brüssel und denjenigen von E. E. DEAN und L. H. HOWIE, *Safety of Food Sterilized by Ionizing Radiation*⁵⁴, begnügen und treten noch kurz auf die Frage der durch die Bestrahlung induzierten Radioaktivität ein.

7.1. Induzierte Radioaktivität

Hier ist die Bindungsenergie pro Nucleon maßgebend, die, abgesehen von den ganz leichten Kernen, etwa 8 MeV beträgt. Dieser Wert gibt die Grenze an, bis zu welcher wir gehen dürfen, wenn bei Versuchen mit energiereichen Strahlen nicht der Kern, sondern nur die Elektronenhülle beeinflusst werden soll. Nimmt man auf die Gamma-Neutron-Schwelle des Deuteriums (im natürlichen Wasser ist etwa 0,15 % schweres Wasser vorhanden) von 2,2 MeV Rücksicht, so kann auch durch den energiereichsten Co-60-Gammastrahl von 1,33 MeV keine induzierte Radioaktivität ausgelöst werden. Die durch Co-60 allenfalls mögliche isomere Aktivierung glaubt man vernachlässigen zu können. Nach neuesten Ergebnissen ist mit Elektronenstrahlen erst über 11,2 MeV induzierte Radioaktivität in Rechnung zu stellen. Dabei ist auf die natürliche Radioaktivität unserer Nahrung hinzuweisen⁵⁴.

7.2. Gesetzliche Bestimmungen

Die Anwendung ionisierender Strahlen zur Haltbarmachung von Lebensmitteln sowie zur Sterilisierung von Pharmaka und medizinischen Bedarfsartikeln ist grundsätzlich bewilligungspflichtig und untersteht der Verordnung über den Strahlenschutz vom 19. April 1963 sowie der jeweils gültigen Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Nach Art. 11, Abs. 1 dieser Verordnung dürfen Lebensmittel, welche einer physikalischen Behandlung unterworfen wurden, die geeignet ist, ihre physiologischen Eigenschaften oder die stoffliche Zusammensetzung zu ändern, erst in den Verkehr gebracht werden, wenn das Verfahren durch das Eidgenössische Gesundheitsamt als zulässig erkannt wurde. Bewilligungspflichtige Verfahren

dieser Art sind: die Behandlung mit ionisierenden Strahlen, Ultraviolettlicht, Ultraschall usw. Im übrigen sei auf die von K. SCHNYDER verfaßte Wegleitung verwiesen⁵⁵.

8. Schlußfolgerungen und Ausblick

Mit der vorliegenden Übersicht wurde keinesfalls ein Katalog der entwickelten oder in Vorbereitung befindlichen Bestrahlungsverfahren angestrebt*. Ihr Zweck liegt darin, die neuartige Konservierungsmethode mitten in die Probleme und Entwicklungstendenzen der Ernährungsindustrie zu stellen, um die Prüfung zu erleichtern, wo und allenfalls in welchem Umfange ionisierende Strahlen Anwendung finden könnten.

War die Nahrung ursprünglich lediglich Kalorien-spender und sollte sie später auch kulinarischen Ansprüchen genügen, so befinden wir uns nun in dem Stadium der «convenience foods», das zu einer Vielfalt neuer Produkte führt.

Nach amerikanischen Schätzungen sind etwa 8000 Lebensmittelartikel auf dem Markt, wovon die Hälfte erst seit 1950 entwickelt wurde, und man überlegt sich bereits die Menuplanung im Jahre 1980. Die U.S. Army berichtet über die ersten 100000 Fertiggerichte, die durch Vorkochen, Gefrieren, Dehydrieren, Gefrier-

⁵⁵ K. SCHNYDER, SVA-Bull., Nr. 11/1964, Beilage; SVA-Bull., Nr. 15/1964, S. 9.

* Wenig Erfahrung ist bis jetzt auf dem Gebiet der Milch und Milchprodukte zu verzeichnen. Im übrigen sei auf nachfolgende Literatur verwiesen: L. E. BROWNELL und S. N. PUROHIT, *High Radiopasteurization as a "New" Food Process*, U.S. Atomic Energy Commission, October 1955; R. S. HANNAN, *Scientific and Technological Problems Involved in Using Ionizing Radiations for the Preservation of Food*, Her Majesty's Stationery Office, London 1955; *Proceedings of the First Conference on the Application of Physical Sciences to Food Research, Processing, and Preservation*, 15–16 March 1956, Southwest Research Institute, San Antonio; U.S. Army Panel Discussion on *Radiation Preservation of Food*, 17 April 1956; H. MOHLER, Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 47 (1956) 387; *Radiation Preservation of Food*, U.S. Army Quartermaster Corps, 1 August 1957; *Symposium on Processing of Food with Ionizing Radiation*, 26–27 September 1957, Cambridge (England); Summary Report and Proceedings of the FAO European Meeting on the Use of Ionizing Radiations for Food Preservation, Harwell, 17–21 November 1958, *J. Appl. Rad. Isotopes* 6 (1959) 1; *The Preservation of Foods by Ionizing Radiations*, MIT International Conference 27–30 July 1959; N. W. DESROSIER, *The Technology of Food Preservation*, The Avi Publishing Company, Westport 1959; *Report of the European Meeting on the Microbiology of Irradiated Foods*, Paris 20–23 April 1960, Rome 1961; *Preservation of Food by Low-Dose Ionizing Energy*, Quartermaster Research and Engineering Center, Natick, January 1961; P. C. AEBERSOLD, *The U.S.A. Research Program on Low-Dose Radiation Processing of Food*, Honolulu Symposium 30 August 1961; *Report of the Meeting on the Wholesomeness of Irradiated Foods*, Brussels 23–30 October 1961, Rome 1962; *A Mobile Gamma Irradiator for Fruit Produce*, Associated Nucleonics Inc., Garden City (N.Y.), 31 May 1962; *Feasibility Study for a Transportable Electron Irradiator for Fruit Preservation*, Brookhaven National Laboratory, 30 June 1962; *Survey of Packaging Requirements for Radiation Pasteurized Foods*, Continental Can Company, New York 31 July 1962; *Radiation Pasteurization of Foods, Summaries of Accomplishment*, Sec. Ann. Contr. Meeting, U.S. Atomic Energy Commission, 24–25 October 1962; *Radiation Technology in Conjunction with Postharvest Procedures as a Means of Extending the Shelf Life of Fruits and Vegetables*, U.S. Atomic Energy Commission, Ann. Rep. 1962/63; G. R. DIETZ, *Development of Irradiation Facilities*, Rep. 7–9 October, 1963.

⁵⁴ E. E. DEAN und L. H. HOWIE, loc. cit.

trocknung oder durch Kombination verschiedener Verfahren hergestellt wurden, mit dem Ziel, aus jedem Soldaten einen «Küchenchef von Fertigenus» zu machen⁵⁶. In diese kombinierten Verfahren dürfte die Strahlenbehandlung eingebaut werden. Die Wissenschaftler sind durchaus in der Lage, sich eine vollkommene Nahrung vorzustellen, die automatisch hergestellt und verabfolgt wird, dabei äußerst stabil und schmackhaft ist. Tablettenfabrikanten werden weiterhin der Utopie nachjagen, perfekte Pillen oder Kapseln für diejenigen herzustellen, die keine Zeit mehr zum Essen haben. Die Supermärkte sollen in Zukunft mit motorisierten Kleinwagen für die Kunden versehen werden.

Wegen der rapiden Zunahme der Gemeinschaftsverpflegung dürften immer mehr Automatenrestaurants entstehen, ist doch schon heute Mangel an Bedienungspersonal. Damit entstehen neue Gefahrenmomente, denn ein infiziertes Lebensmittel in kollektiven Verpflegungsstätten fordert 100 oder 1000 mal mehr Opfer, als wenn es in einem einzelnen Haushalt abgegeben würde⁵⁷. Die ungenügenden Kellerräume in Privathäusern werden nach Lebensmitteln rufen, deren Lagerfähigkeiten unter normalen Bedingungen um einige Tage verlängert werden konnten. Hier hat die Strahlenpasteurisierung zweifellos eine Chance, ebenso bei der temporären Überproduktion an Beeren, Obst und Gemüse; Gleiches gilt für Fische. Eine wichtige Anwendungsmöglichkeit der Bestrahlung liegt auch bei uns auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung, im besonderen bei Getreide.

Strahlensterilisation und Strahlenpasteurisierung sind technisch gelöst; in Diskussion steht die Wirtschaftlichkeit. Die Strahlensterilisation von chirurgischen Fäden, Watte, Injektionsspritzen für den einmaligen Gebrauch wird in den USA, Großbritannien und Deutschland bereits praktiziert⁵⁸. Auf Grund der aeroben Bedingungen entfällt die Gefahr des Botulismus, so daß relativ niedrige Strahlendosen genügen.

Die Strahlensterilisation von Lebensmitteln ist mit der Hypothek belastet, daß zwar sterile Produkte erhalten werden, die jedoch infolge unvollständiger Enzyminaktivierung ungenügend haltbar sind, und man deshalb auf Zusatzverfahren (Trocknen, Gefrieren, Dosenkonservierung und chemische Methoden) angewiesen ist, die, wie gezeigt wurde, noch in Entwicklung stehen. Daneben ist mit dem Auftreten von *off-flavor* zu rechnen, der vor allem in stark eiweißhaltigen Produkten nachteilig ist, dagegen bei stark fetthaltigen Lebensmitteln weniger stört, weshalb die Strahlensterilisation von Speck bereits gelöst ist.

Sterilisierte und pasteurisierte Produkte sind durch geeignete Verpackung vor Nachinfektion zu schützen. In absehbarer Zeit dürfte eine Reihe strahlenpasteuri-

sierter Lebensmittel auf dem ausländischen Markt erscheinen und an unsere Grenze gelangen.

Wenden wir uns abschließend der Frage zu, was in unserem Lande vorzukehren ist, so sind zivile und militärische Aspekte zu unterscheiden. Auf dem zivilen Sektor steht wie in den USA die Strahlenpasteurisierung für sich allein oder in Kombination mit anderen Verfahren im Vordergrund, allerdings in weniger starkem Maße, sind doch unsere Transportwege viel kürzer als in den Vereinigten Staaten. Die rapid zunehmende Gemeinschaftsverpflegung bildet auch bei uns ein Gefahrenmoment. Vergangenen Januar erkrankten von 40 Personen, die in dem bekannten Restaurant einer Schweizer Stadt ein gemeinsames Essen eingenommen hatten, deren 36, und in dem Bestandteil einer kalt servierten und bereits am Vortage zubereiteten Speise konnte fast eine Viertelmilliarde pathogener Streptococcen nachgewiesen werden⁵⁸. Es dürfte ein ernstes Anliegen sein, zu prüfen, ob nicht durch die Strahlenpasteurisierung ein besserer Konsumentenschutz erzielt werden könnte.

Die Realisierung der Bestrahlung von Kartoffeln zur Sprossungsverhinderung wird in der Schweiz aus wirtschaftlichen Gründen vorerst zurückgestellt. Interesse dürfte die Bestrahlung von Beeren, Obst und Gemüse, sowie Fleisch, Fleischwaren und Getreide beanspruchen.

Beim Militär ist die tägliche Verpflegung von der langfristigen Lagerhaltung zu unterscheiden. In bezug auf letztere erscheint wie im zivilen Sektor die Strahlensterilisation in Konkurrenz zu den heute üblichen Verfahren, während für die Bereitstellung von Menüs die Strahlenpasteurisierung als Bestandteil kombinierter Haltbarmachungsverfahren in Frage kommen kann.

Forschungen auf dem Gebiet der *wholesomeness* sind für die Schweiz angesichts des bereits vorliegenden und ständig erweiterten Materials aus anderen Ländern keine vordringliche Forschungsaufgabe. Hingegen sollte auch unser Land über eine, allenfalls mobile, Pilot-Anlage zur Lebensmittelbestrahlung verfügen, weniger um mit Entdeckungen aufzuwarten, als vielmehr zur Vermeidung, daß wir auf diesem Gebiet auch jeden Anschluß an ausländische Bestrebungen verlieren. Die Initiative liegt bei der Industrie, wobei der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie eine wichtige Rolle zukommen dürfte. Durch die Bestellung einer Kommission mit Unterkommissionen ist das Problem noch nicht gelöst. Als Beispiel für ein zu einem raschen Ergebnis führendes Vorgehen könnte das Forschungszentrum der INRESCOR für makromolekulare Stoffe dienen, das in enger Verbindung mit Strahlenquellen bauenden Firmen steht. Allenfalls ließe sich dieses Institut für die Belange der Lebensmittelindustrie ausbauen.

Nachdem das einige Zeit gefährdete österreichische Seibersdorf-Projekt zur Bestrahlung von Früchten und Fruchtsäften nach einem letzten Bericht nun doch realisiert werden soll, wird die Schweiz erneut eine Zu-

⁵⁶ F. H. LEE, *Activities Report of the U.S. Armed Forces Food and Container Institute* 14 (1962) 44.

⁵⁷ R. BUTIAUX und D. A. A. MOSSEL, *Ann. Inst. Pasteur Lille* 9 (1957) 138.

⁵⁸ H. LÜÖND und H. GASSER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 55 (1964) 144.

sammenarbeit mit Österreich in Erwägung ziehen müssen. Zu prüfen wäre schließlich, inwieweit das Konservatorium in Lyon oder die Forschungsstätte in Wantage (England) für die Schweiz dienstbar gemacht werden könnten.

Wir kommen zu folgenden Schlußfolgerungen: Der wesentliche Vorteil der Bestrahlung von Lebensmitteln, ohne Zusatzverfahren, besteht darin, daß das bestrahlte Gut wie bei der Tiefkühlung in seiner Ganzheit erhalten bleibt, jedoch sterilisiert wird, was bei tiefgefrorenen Gütern nicht der Fall ist. Nachteilig bleibt die unvollständige Enzyminaktivierung, die ein zusätzliches, das

Gut in seiner Ganzheit beeinträchtigendes Verfahren bedingt. Sollte dies mit einem anderen physikalischen Prozeß (z.B. mit Mikrowellen) möglich sein, so könnte die Bestrahlung mit der Tiefkühlkette in starke Konkurrenz treten. Jedenfalls dürfte sie als Bestandteil kombinierter Verfahren zur Haltbarmachung von Lebensmitteln eine nahe Zukunft besitzen. Ein weiterer Vorteil bestrahlter Güter ist ihre relativ einfache Lagerung. Gegenüber den Trocknungsverfahren zeigen lediglich bestrahlte Güter den Nachteil, daß unnötig große Wassermengen transportiert werden müssen. Aussichtsreich ist auch die Bestrahlung auf dem pharmazeutischen Sektor.

Die durch Bestrahlung an Polymeren erreichbaren Effekte

Von J. SCHENKEL

IN RESCOR – Internationale Forschungs-Gesellschaft Schwerzenbach (Schweiz)

Die Anwendung ionisierender Strahlen auf makromolekulare Stoffe hat sofort nach dem Verfügbarwerden geeigneter Bestrahlungsquellen anfangs der fünfziger Jahre intensiv eingesetzt. Es wurde dabei in den Anfängen, wie auch auf anderen Strahlenanwendungsgebieten, empirisch einfach alles der Strahlung ausgesetzt, in der Hoffnung, interessante Modifikationen der chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Das Ergebnis dieser abtastenden Arbeiten war relativ bescheiden. Lediglich die Vernetzung von Olefinpolymeren zur Herstellung von Schrumpffilmen fand früh industrielle Verwertung. Die anfänglich hochgeschraubten Erwartungen erfüllten sich nicht und die zweite Hälfte der fünfziger Jahre war durch eine spürbare Ernüchterung und Zurückhaltung gekennzeichnet. Es setzten an vielen Stellen systematische Arbeiten ein, um durch Erarbeitung erweiterter Erkenntnisse der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie die Grundlage für gezielte, praktische Anwendungsmöglichkeiten zu legen. Es wird jedoch noch einige Zeit verstreichen, bis die recht komplizierten Vorgänge, die bei der Energiedeposition ablaufen, vollständig verstanden werden können.

In den letzten Jahren haben sich die ersten Früchte dieser Bemühungen zu zeigen begonnen, und es zeichnen sich Anwendungsrichtungen der technischen Ausnutzung von Strahlung auf den verschiedensten Gebieten ab. Gegenstand dieses Referates ist es in Kürze, die mit Bestrahlung erreichbaren Ergebnisse an Hochpolymeren zu schildern, um einen Eindruck der Möglichkeiten der Bestrahlungstechnik zu vermitteln. Es sind vor allem folgende Effekte, die im Zusammenhang mit Polymeren durch Bestrahlung ausgelöst werden können: 1. die Strahlenvernetzung von Polymeren, 2. der Strahlenabbau

von Polymeren, 3. die strahleninitiierte Pfpfropfung und 4. die strahleninitiierte Polymerisation. Im folgenden sollen die drei erstgenannten Effekte eingehend besprochen werden.

Bei der Einwirkung von ionisierender Strahlung auf Polymere oder ganz allgemein auf organische Substanzen resultieren Ionisation und Anregung einzelner Atome oder Atomgruppen¹. Diese Anregungszustände und ihre Sekundärprodukte lassen sich nun zu Reaktionen an Hochpolymeren heranziehen, in der Hoffnung, technisch

Tabelle 1. Zusammenstellung der vernetzbaren und nicht vernetzbaren Polymeren (γ -Bestrahlung)

Vernetzbar	Nicht vernetzbar
Polyäthylen	Cellulose
Polypropylen	Cellulosederivate
Polystyrol	Polytetrafluoräthylen
Polyacrylate	Polytrifluorchloräthylen
Polyacrylamid	Polyvinylidenchlorid
Polyamide	Polyisobutylen
Polyester	Poly- α -Methylstyrol
Polyvinylalkohol	Polymethylmethacrylat
Polyvinylpyrrolidon	Polymethylacrylamid
Kautschuk	
Polysiloxane	
Polyvinylchlorid	

¹ A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New York 1962.

J.W.T. SPINKS und R.J. WOODS, *An Introduction to Radiation Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1963.

O.R. BOLT und J.G. CARROLL, *Radiation Effects on Organic Materials*, Academic Press, New York 1963.

interessante Modifikationen zu erreichen, welche sich mittels konventioneller Methoden nicht erzielen lassen.

1. Strahlenvernetzung und Strahlenabbau

Die Haupteffekte, die bei der Bestrahlung von Hochpolymeren auftreten, sind Vernetzung und Kettenspaltung. Beide Prozesse laufen normalerweise gleichzeitig ab, wobei je nach Polymertyp und Bedingungen Vernetzung oder Abbau dominiert. Die aus dem Jahre 1962 stammende Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Polymertypen unter Bestrahlung.

Diese Zusammenstellung ist recht willkürlich, da sie nicht zeigt, unter welchen spezifischen Bedingungen die Polymere bestrahlt wurden. Einige davon, z. B. Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, lassen sich nur oder fast nur in wässriger Lösung vernetzen. Darauf wird später noch im einzelnen eingegangen werden. Vorerst sollen einige Erscheinungen besprochen werden, die bei festen Polymeren auftreten.

1.1. Bestrahlung von Festsubstanzen

1.1.1. Vernetzbare Polymere

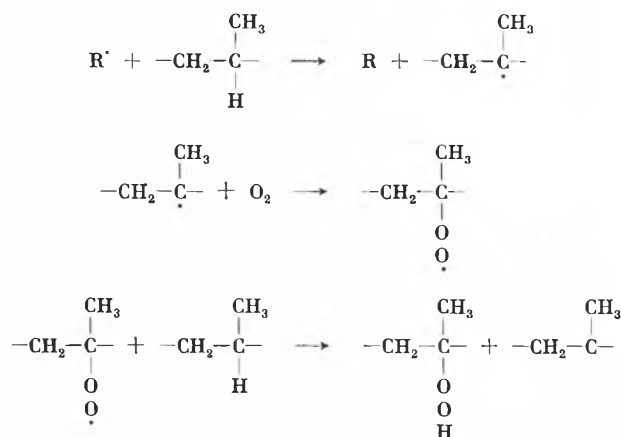
Die Kettenmoleküle der in der Tabelle 1 als vernetzbar aufgeführten Polymeren enthalten mehr oder weniger lange aliphatische Kettensegmente. Eine Ausnahme bilden die Siloxane, in denen aliphatische Gruppierungen als Seitenketten entlang der Si-O-Gerüste gebunden sind. Aliphatische Ketten scheinen für die Anregung durch Strahlung und die sekundäre Radikalbildung besonders sensitiv zu sein. Es wird heute allgemein angenommen, daß die Vernetzungsreaktion durch eine Rekombination von Radikalen zustande kommt und zu direkten Verknüpfungen zwischen Kohlenstoffatomen zweier Ketten führt¹. Wird die Dosis wesentlich über die angegebene gesteigert, dann tritt auch bei diesen Polymeren Abbau ein.

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Vernetzung von der Strahlendosis. So benötigt Polyäthylen etwa 15 Mrad, Polypropylen etwa 30 Mrad und Terylen mehr als 100 Mrad, wenn Gammastrahlung für die Vernetzung verwendet wird. Trotz der notwendigen hohen Dosen sind diese Polymere gegen Abbau recht beständig.

Die Konfiguration des Polymeren ist für die Vernetzungsfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Interessant ist die Tatsache, daß Polyalkylene mit zwei Seitengruppen im Grundmolekül nicht vernetzt werden können. Die Seitengruppen scheinen durch sterische Hinderung einer genügend starken Annäherung der aktivierten bzw. radikalisierten Ketten entgegenzuwirken. SHULTZ² hat gefunden, daß Acrylate mit mehr als einem C-Atom in der Seitenkette eine erhöhte Vernetzungstendenz aufweisen. Die Tendenz wird um so aus-

geprägter, je länger die Seitenketten sind. Derivate mit vier C-Atomen lassen sich leicht vernetzen. In diesem Fall übernimmt die aliphatische Seitenkette die Vernetzungsfunktion.

Für die ablaufenden Reaktionen ist es in vielen Fällen entscheidend, ob die Bestrahlung in Luft oder im Vakuum durchgeführt wird. Polyäthylenoxyd, Nylon und andere Polymere vernetzen nicht oder nur schlecht, wenn sie in Anwesenheit von Luft oder Sauerstoff bestrahlt werden. In Gegenwart von Sauerstoff dominiert hier der oxydative Abbau, der zu einer Verkürzung der Polymerketten führt. Gleichzeitig entstehen Carbonyl-, Carboxyl- und Peroxydgruppen, die sich mit Infrarotspektroskopie nachweisen lassen. Polypropylen reagiert besonders empfindlich auf Sauerstoff. Schon bei kleinen Bestrahlungsdosen tritt deutliche Oxydation auf. Das Molekül peroxydiert sehr leicht, wobei nicht nur Peroxyd-radikale, sondern durch Wasserstoffübertragung auch Hydroperoxyde auftreten, wie dies in folgendem Formelschema gezeigt ist.



Um die für die vernetzende Rekombination nötige Dichte an aktiven Stellen zu erreichen und um den Sauerstoffeffekt auszuschließen, der vor allem bei der oft stundenlangen Bestrahlung von Polyäthylen oder Polypropylen mit Gammastrahlung eine bedeutende Rolle spielt, wird die vernetzende Bestrahlung von Polymeren vorzugsweise mit Elektronen-Akzeleratoren von hoher Intensität durchgeführt. Hier benötigt man zum Aufbringen der vernetzenden Dosen nurmehr Sekunden, und dem Sauerstoff ist es praktisch unmöglich, in den Ablauf der Reaktionen maßgeblich einzugreifen. Gleichzeitig kann die zur Vernetzung notwendige Strahlendosis wesentlich gesenkt werden.

Damit sind die Grundlagen für technische Verfahren gegeben. So erfreut sich Polyäthylen bereits eines beträchtlichen Einsatzes als strahlenvernetztes Isolation von Drähten. Durch die Vernetzung wird die Wärmebeständigkeit und der Durchschlagwiderstand wesentlich erhöht. Abb. 1 demonstriert die günstige Wirkung

² A.R. SHULTZ, P.I. ROTH und J.M. BERGE, *J. Polymer Sci. 1 A* (1963) 1651-69.

der Strahlenvernetzung auf die Wärmebeständigkeit von Polyäthylenflaschen. Während unvernetzte Polyäthylenflaschen bei Kochtemperaturen nicht formbeständig sind, weisen strahlenvernetzte Flaschen eine gute Formfestigkeit auf.

Eine andere interessante Eigenschaft des bestrahlten Polyäthylens ist der sogenannte «memory effect». Wenn Folien oder Schläuche aus Polyäthylen durch Bestrahlung vernetzt und anschließend wärmeverstreckt werden, behalten sie die verstreckte Form nach dem Abkühlen bei. Beim Wiedererhitzen ziehen sie sich auf ihre ursprüngliche Form oder Größe zusammen. W.R. GRACE³ offeriert seit längerer Zeit derartig strahlenvernetzte Folien, die in der Verpackungsindustrie unter dem Handelsnamen «Cryovac L», vielseitige Verwendung finden.

Als weiteres Beispiel einer Strahlenvernetzung ist die Bestrahlung von Latexemulsionen⁴ zu nennen.

1.12. Abbauende Polymere

Die in Tabelle 1 als nicht vernetzend aufgeführten Polymeren bauen unter allen bekannten Bestrahlungsbedingungen ab, d.h. im Vakuum, an der Luft oder in Lösung. Es resultieren Produkte von niedrigeren Molekulargewichten. Der eigentliche Abbau geht auf Disproportionierungsreaktionen zurück, wie an Polyisobutylen beobachtet wurde¹. Das folgende Reaktionsschema zeigt den hierfür angenommenen Mechanismus.

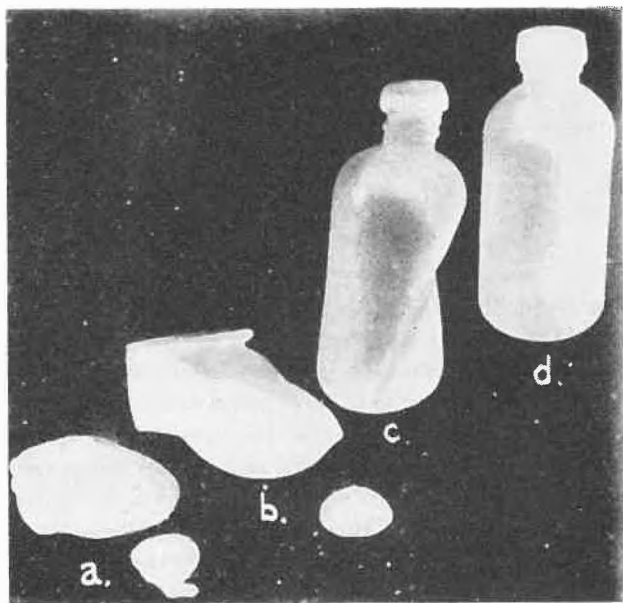
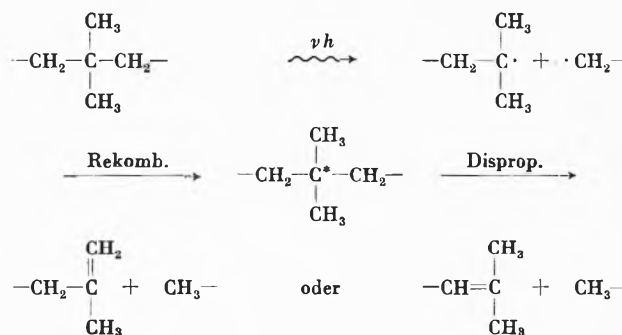


Abb. 1. Demonstration des Effektes verschieden starker Strahlenvernetzung auf die Wärmebeständigkeit von Polyäthylenartikeln¹

³ W.C. RAINER, E.M. REDDING, J.J. HITOV, A.W. SLOAN und W.D. STEWART, U.S. Pat. 2877500, W.R. Grace & Co.

⁴ P. LÉVÊQUE, Utilisation des radiations: Chimie sous rayonnement, élimination de la charge statique, *Europäisches Atomforum (FORATOM)* und *Schweizerische Vereinigung für Atomenergie*, Industrielle Anwendung von Radioisotopen, Internationale Studientagung, Zürich, 19. und 20. September 1963.



Es wird angenommen, daß sich durch Kettenspaltung zwei Radikale bilden, die in einem Franck-Rabinowitch-Käfig eingeschlossen sind und mit der Zeit rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie führt zu einer Disproportionierung.

Durch die Ablösung eines Protons an der Methylgruppe des Polyisobutylen kann nach MILLER⁵ ebenfalls eine Kettenspaltung ausgelöst werden, wobei ein Kettenglied das freie Radikal weiter trägt. Für jedes einzelne Polymere sind spezielle Abbaumechanismen vorgeschlagen worden. Viele davon sind spekulativer Natur, d.h. in den wenigsten Fällen ist es gelungen, den tatsächlichen Mechanismus abzuklären. Vermutlich sind jeweils mehrere Mechanismen mitbeteiligt, die für den Abbau des bestrahlten Polymeren verantwortlich sind.

Ein anderes Beispiel für Polymere, die bei der Bestrahlung abbauen, ist Cellulose, sowie deren Derivate⁶. Diese Produkte sollen kurz besprochen werden, da sie wirtschaftlich von Bedeutung sind. Tabelle 2 zeigt den Abbau von Cellulose in Abhängigkeit von der Dosis.

Tabelle 2. Die Abhängigkeit des Strahlenabbaus von Cellulose von der Strahlendosis⁶

Dosis Mrad	Atmosphäre	Polymerisationsgrad	Reißfestigkeit lb/mg
0	—	4400	7,61
0,1	O ₂	3100	7,78
	N ₂	3100	7,80
1,0	O ₂	800	7,12
	N ₂	880	7,11
5,0	O ₂	290	5,86
	N ₂	320	5,79
10,0	O ₂	180	4,31
	N ₂	210	4,81
15,0	O ₂	72	—
	N ₂	79	—

Der Polymerisationsgrad geht stark zurück. Hingegen fällt die Festigkeit erst bei höheren Dosen wesentlich

⁵ A.A. MILLER, E.J. LAWTON und J.S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 14 (1954) 503.

⁶ F.A. BLOUIN und J.C. ARTHUR jr., *Textile Res. J.* 28 (1958) 198–204.

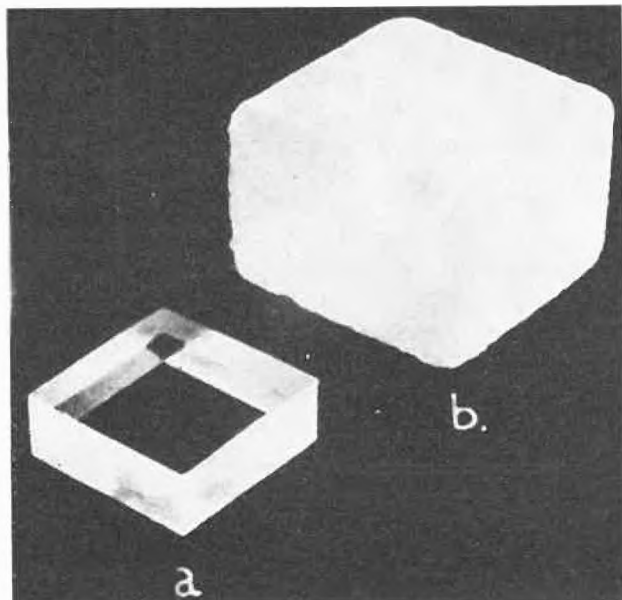


Abb. 2. Verschäumen von bestrahltem Polymethylmethacrylat (a) durch Erhitzen (b)¹

ab. Folgt aber der Bestrahlung eine Alkalibehandlung, wie sie zum Beispiel bei der Mercerisierung geübt wird, so geht auch die Reißfestigkeit bei nur geringem Rückgang des Polymerisationsgrades zurück. Diese Reduktion des Polymerisationsgrades und der Reißfestigkeit lassen vermuten, daß bei der Bestrahlung zu einem Teil alkalilabile Gruppierungen gebildet werden, die zu weiteren Kettenbrüchen führen. Es besteht hier eine gewisse Analogie zum Verhalten oxydativ geschädigter Cellulosen.

Es sei erwähnt, daß die Zellglas- und Zellwollindustrie Interesse am Strahlenabbau von Zellstoffen hat, um gegebenenfalls die Alkalireife zu ersetzen.

Methylcellulose zeigt nach der Bestrahlung mit Gamma ebenfalls ein stark reduziertes Molekulargewicht⁷. Dagegen gelang es, Methylcellulose mit Hilfe eines Akzele-rators zu vernetzen^{8,9}. Diese Beobachtung soll später im Zusammenhang mit Vernetzungen in Lösung näher diskutiert werden. Das Beispiel Methylcellulose zeigt somit, daß unter geeigneten Dosisratebedingungen Polymere vernetzt werden können, die bislang als nicht vernetzbar galten.

1.13. Allgemeine Bemerkungen

Gasförmige Spaltprodukte. Als Folge der Bestrahlung treten in den meisten Polymeren gasförmige Abbauprodukte auf, zur Hauptsache Wasserstoff. Das Gas tritt in vielen Fällen nicht aus, sondern wird in den Polymeren gespeichert, wie z.B. bei Polyäthylen¹⁰. Polyacrylate

und -methacrylate zeigen ein ähnliches Verhalten. Abb. 2 zeigt ein Beispiel von bestrahltem Polymethylmethacrylat.

Beim Erwärmen in die Nähe des Erweichungspunktes wird das eingeschlossene Gas freigesetzt und verursacht Schäumen. Auf diese Weise lassen sich ohne Zusätze Schaumstoffe auf Acrylbasis herstellen. Beim befreiten Gas handelt es sich hier um Wasserstoff und Kohlendioxyd. Letzteres wird durch den Abbau von Carboxylgruppen gebildet.

Bei der Bestrahlung von Polyvinylchlorid wird Salzsäure abgespalten. Es bilden sich Doppelbindungen¹¹, und von etwa 0,2 Mrad an färbt sich das Polymere braun. Diese Braunfärbung wird in der Praxis zur Dosisbestimmung verwendet.

Einfluß von Aromaten. Der Einbau von Benzolringen in die Polymerketten bringt allgemein eine Verbesserung der Strahlenstabilität mit sich, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3. Die Strahlenresistenz von Polymeren

Polymeres	Dosis, rad	Beobachteter Effekt
Gefüllte Furan- und Phenolharze	$6,5 \times 10^8$	Schwache Verfärbung
Polystyrol	$6,5 \times 10^8$	Schwache Verfärbung
Modifiziertes Polystyrol	$6,5 \times 10^8$	Leichter Abfall der Schlagfestigkeit und Dehnung
Anilinoplaste, Polyvinylcarbazole	$6,5 \times 10^8$	Schwacher Abfall der mechanischen Festigkeit
Polyäthylen, Nylon	$6,5 \times 10^8$	Zunahme der Reißfestigkeit; Abnahme der Schlagfestigkeit
Gefüllte Polyesterharze	$6,5 \times 10^8$	Abnahme der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %
Polyester	$3,3 \times 10^8$	Starker Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit
Phenolharz mit Cellulosefüller	$2,0 \times 10^8$	Starker Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit; Versprödung
Aminoplaste	$1,3 \times 10^8$	Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %
Ungefüllte Phenolharze	$6,5 \times 10^8$	Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %
Polyvinylchlorid	$3,3 \times 10^8$	Erweichung; Schwärzung; Abspaltung von HCl; starker Rückgang der mechanischen Festigkeit
Polyvinylchloridacetat	$3,3 \times 10^8$	
Casein, Polymethylmethacrylat, Teflon Cellulosederivate	$6,5 \times 10^7$	Abnahme der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %

Der Benzolring hat die günstige Wirkung, die eingestrahelte Energie aufzunehmen und zu verteilen oder in Wärme umzuwandeln, ohne daß dabei das Makromolekül geschädigt wird. Polystyrol und Polyester auf Terephthalsäurebasis sind deshalb außerordentlich strahlenbeständig.

Radikale. Bei der Bestrahlung von Polymeren lassen sich freie Radikale nachweisen. Dies äußert sich in einem Elektronspinresonanz-Signal, welches die Gegenwart von

⁷ F.A. BLOUIN, V.J. OTT, T. MARES und J.C. ARTHUR jr., *Textile Res. J.* 34 (1964) 153-8.

⁸ A.A. MILLER, U.S. Pat. 2895891 (1959), General Electric Co.

⁹ F.C. LEAVITT, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 349-57.

¹⁰ G.K. VASILEV et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 152 (1963) 356.

¹¹ S. OHNISHI, S. SUGIMOTO und I. NITTA, *J. Polymer Sci. A* (1963) 605-23, 625.

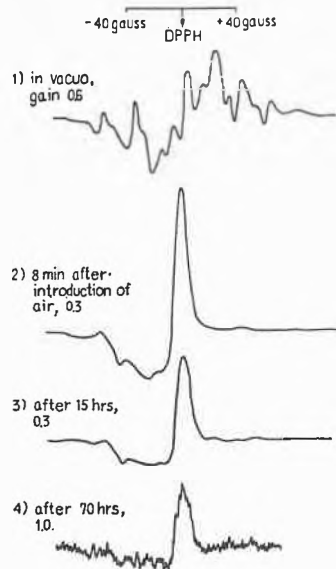
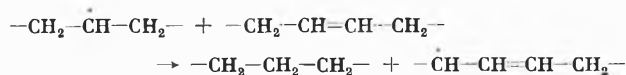


Abb. 3. Die Änderung des ESR-Signals von im Vakuum bestrahltem Polypropylen bei Zutritt von Luft¹¹

unpaaren Elektronen anzeigt. In fast allen Fällen ist das Signal bei Bestrahlung im Vakuum von demjenigen bei Bestrahlung in Luft verschieden. Abb. 3 zeigt die entsprechenden Signale von Polypropylen.

Im Vakuum zeigt Polypropylen ein symmetrisches Signal. Bei Zutritt von Luftsauerstoff wandelt sich dieses in ein asymmetrisches Signal um. Der erste Signaltyp wird als ein Kohlenstoffradikal, der zweite als ein Peroxyradikal gedeutet. Die gebildeten Radikale, die einen gewissen Endzustand markieren, können unter geeigneten Bedingungen, z. B. in Kristalliten, lange haltbar sein.

Die Radikale sind auch zur Wanderung befähigt. So hat ORMEROD¹² die Wanderung von freien Alkylradikalen beobachtet. Dabei wandert das freie Radikal in die Nähe einer Doppelbindung und wird durch diese stabilisiert. Dieser Vorgang wird als Radikalmigration bezeichnet.



Radikale wandern nicht nur intramolekular, sondern können auch auf andere Kettenmoleküle übertragen werden¹³, wie dies in obiger Formel dargestellt ist.

Derartige Übertragungsreaktionen gehen nicht nur die Radikale ein. Auch die primären Anregungszustände unterliegen Verlagerungsvorgängen. KATSUURA und INOKUTI¹⁴ haben die Bedingungen für die Wanderung von Anregungszuständen untersucht. Störungen in einem Molekül, wie z. B. das Vorhandensein von Fremdatomen oder besonderen Atomgruppierungen in der

Kette, können zur Unterbrechung der Wanderung der Anregung und deren Lokalisation auf einer Atomgruppe führen. Dadurch sammelt sich dort viel Energie, die zu chemischen Umwandlungen Anlaß geben kann. Die Autoren erklären so das bevorzugte Aufbrechen einer Polyvinylalkoholkette an der 1,2-Glykolbindung. Die Glykolmolekülanordnung ist im Polyvinylalkohol immer in geringer Anzahl vorhanden und stellt für die Energieübertragung eine Störstelle im Molekül dar.

Temperatureffekt. Über den Temperatureffekt während der Bestrahlung ist heute noch wenig bekannt. Bei der Bestrahlung von Polyäthylen wurde festgestellt¹⁵, daß die Endprodukte verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen, je nach den gewählten Bestrahlungstemperaturen. Bei der Akzeleratorbestrahlung bei Raumtemperatur werden die Kristallite nicht zerstört, und es tritt Vernetzung in den amorphen, wie auch in den kristallinen Bereichen auf. Der Elastizitätsmodul ist dreimal höher als beim unbestrahlten Material. Bei der Bestrahlung bei hoher Temperatur im Reaktor dagegen schmelzen die Kristallite, und es tritt Vernetzung im völlig amorphen Zustand ein. Das Material kristallisiert nach dem Abkühlen nicht mehr. Der Modul ist etwas kleiner als beim Ausgangsmaterial.

Zusätze. Wie bereits erwähnt wurde, erfordern die Bestrahlungen mit Gamma zur Erzielung von Vernetzungseffekten sehr lange Bestrahlungszeiten. Dies führte zu einer Bevorzugung von Strahlenquellen hoher Dosisleistung. Es sind jedoch neuerdings Bestrebungen im Gange, die notwendigen Dosen und damit die Bestrahlungszeiten mit Gamma drastisch zu reduzieren. Dies kann durch Zusatz von polyfunktionellen Vernetzern erreicht werden.

So konnten mit einem Zusatz von 5% m-Phenylendimaleimid natürliche und synthetische Kautschuke, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyäthylen und andere Polymere mit einer 10- bis 20fach kleineren Dosis an Gammastrahlung auf den gleichen Vernetzungsgrad gebracht werden wie ohne Zusatz¹⁶. Polyvinylacetat vernetzt sogar mit 1/50 der ohne Zusatz notwendigen Dosis. Bei einer Dosisrate von 1 Mrad/min und einem Zusatz von 5 % Sensibilisator tritt die Vernetzung schon nach 0,5 Mrad ein. Das Schema auf nächster Seite oben illustriert den Ablauf dieser Reaktion.

Polyisopren und Polybutadien vernetzen mit dem nur eine einzige Doppelbindung tragenden N-Phenylmaleimid noch besser. Polyisobutylen und Polydimethylsiloxan dagegen lassen sich auf diese Art nicht vernetzen. PINNER¹⁷ vernetzte Celluloseacetat, welches sonst zu den abbauenden Polymeren gerechnet wird, schon mit kleinen Strahlendosen bei Zugabe von Triallylcitrat.

¹⁵ G. TODD und G. A. WILD, *Nature* 199 (1963) 172.

¹⁶ S. M. MILLER, M. W. SPINDLER und R. L. VALE, *J. Polymer Sci. A* (1963) 2537-49.

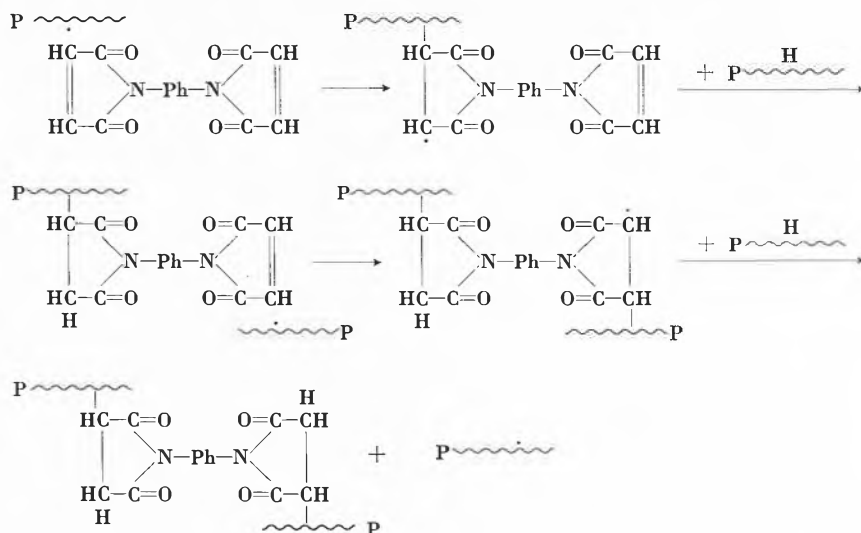
S. M. MILLER, R. ROBERTS und R. L. VALE, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 737-54.

¹⁷ S. H. PINNER, T. T. GREENWOOD und D. G. LLOYD, *Nature* 184 (1959) 1303.

¹² M. G. ORMEROD, *Polymer* 4 (1963) 451-7.

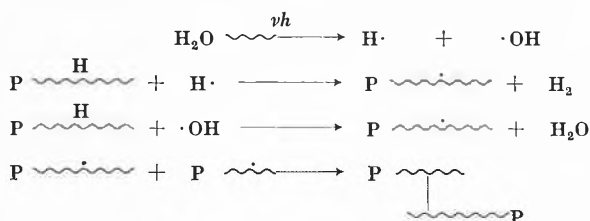
¹³ M. G. ORMEROD und P. ALEXANDER, *Nature* 193 (1962) 290.

¹⁴ K. KATSUURA und M. INOKUTI, *J. Phys. Soc. Japan* 18 (1963) 1486.



1.2. Bestrahlung von Polymerlösungen

Bei der Bestrahlung von Polymeren in Lösung können die Reaktionsabläufe wesentlich anders sein, da hier der Einfluß des Lösungsmittels dazukommt. In der Strahlenchemie gibt es praktisch keine inerten Lösungsmittel¹⁸, wie man es von der klassischen Chemie her gewöhnt ist. Alle Lösungsmittel erleiden bei der Bestrahlung Anregungen, d.h. sie durchlaufen Umwandlungsstufen, die z.B. für Wasser äußerst kompliziert sind¹⁹. Die Zwischenprodukte können leicht mit dem gelösten Polymeren in Interaktion treten. Im folgenden Formelschema sind die Interaktionen aufgezeigt, die zwischen aktiven Spezies des Wassers und des Polymeren bei Bestrahlung wässriger Polymerlösungen auftreten können. SAKURADA²⁰ nimmt hier entsprechend einen direkten und indirekten Effekt an. Die Effekte können einander auch entgegenreagieren.



Wie wichtig der Einfluß der Lösungsmittel und deren Natur ist, zeigt folgendes Beispiel:

So fanden SAKURADA²¹ und HENGLEIN²², daß die Bestrahlung von Polyvinylacetat, in Methanol bzw. Ben-

zol gelöst, zur Vernetzung, die Bestrahlung in Chloroform, Äthylacetat und Essigsäure jedoch zum Abbau führt.

Um die Verschiedenheit der Verhältnisse bei der Festkörperbestrahlung und der Bestrahlung in Lösung aufzuzeigen, soll kurz das Beispiel des Polyvinylalkohols diskutiert werden.

Polyvinylalkohol läßt sich im trockenen Zustand nur sehr schwer, d.h. nur bei sehr hohen Dosen, vernetzen. Damit eine Vernetzung eintreten kann, ist ein Abbau und damit eine starke Reduktion des Polymerisationsgrades notwendig. Bei einem gewissen Abbaugrad setzt sprunghaft Vernetzung ein, wie aus Abb. 4 hervorgeht.

Es wird angenommen, daß der Abbau die Beweglichkeit der Moleküle genügend erhöht hat, um die für die Rekombination nötigen Kollisionen aktivierter bzw. radikalisierten Stellen in den Molekülen zu ermöglichen.

In wässriger Lösung dagegen läßt sich Polyvinylalkohol schon mit kleinen Dosen vernetzen. Gegenüber dem festen Zustand ist die freie Beweglichkeit außerordentlich erhöht. Zusätze zu Polyvinylalkohollösungen, wie z.B. von Dimethylsulfoxyd²³, Methanol usw. führen bei Zugaben im Promillebereich zu einer Verzögerung

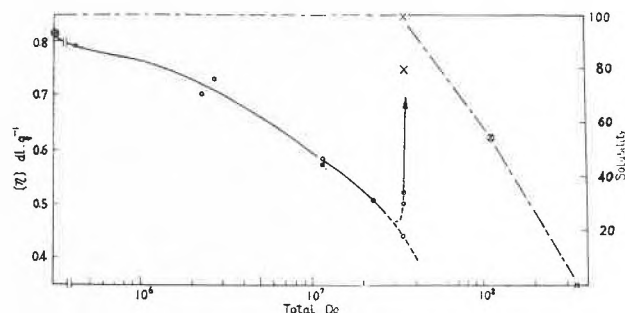


Abb. 4. Die Strahlenvernetzung von Polyvinylalkohol bei höheren Dosen. (M. MATSUMOTO und A. DANNO, *Large Rad. Sources Ind.* 1 [1960] 333)

¹⁸ J.C. BURR, Atomics International, A Division of North American Aviation Inc.: NAA-SR-6669, U.S. Atomic Energy Commission Contract AT-(11-1)-GEN-8 (1962).

¹⁹ A.O. ALLEN, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, Van Nostrand, Princeton 1961.

²⁰ I. SAKURADA und I. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 42 (1964) 22.

²¹ I. SAKURADA und Y. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 40 (1962) 1.

²² A. HENGLEIN, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1852.

²³ I. SAKURADA und I. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 41 (1963) 123.

rung der Gelierung. Bei Zugaben im Prozentbereich wird die Gelierung vollständig unterbunden. Es tritt dann eine dosisabhängige Reduktion des Polymerisationsgrades in den Vordergrund.

Die Konzentration des Polymeren spielt bei Vernetzungen in Lösung ebenfalls eine wichtige Rolle. DIEU²⁴ beobachtete eine untere Grenzkonzentration, die vom Molekulargewicht abhängig ist. Er gibt folgende Daten für Polyvinylalkohol:

Molekulargewicht	Untere Grenzkonzentration für Gelbildung
9000	0,48 %
79000	0,28 %

Unterhalb dieser Konzentrationen tritt keine Gelbildung auf, d.h. die intermolekulare Vernetzung der Polyvinylalkoholmoleküle ist nicht mehr möglich. Es ist nachgewiesen worden²⁰, daß dann intramolekulare Vernetzung auftreten kann. Die Lösungen werden trübe²⁵. Mit zunehmender Konzentration steigt die zur Gelierung notwendige Dosis an²³. Lösungen von mehr als 20 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol lassen sich mit Gammastrahlung nicht mehr vernetzen. Dies kann einmal mit einer verringerten Beweglichkeit der Moleküle im System erklärt werden. Zum anderen dürfte auch eine geringere Zahl aktiver Stellen pro Makromolekül mit im Spiel sein.

In Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft können Polyvinylalkohollösungen mit Gammastrahlung nicht mehr vernetzt werden²³. Der Sauerstoff greift direkt in das Geschehen ein und verhindert die Bildung von vernetzungsfähigen Stellen.

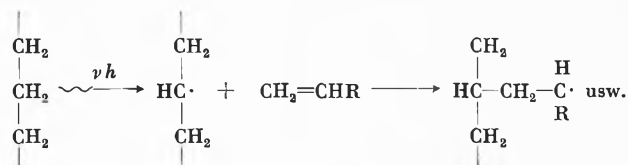
Auch die Strahlungsintensität kann einen enormen Einfluß auf die ablaufenden Reaktionen ausüben. Dies sei am Beispiel der Methylcellulose illustriert. BLOUIN⁷ bestrahlte wässrige Lösungen von Methylcellulose mit γ -Strahlung und fand, daß, unabhängig von der Konzentration der Lösungen, bei Dosen von etwa 1 Mrad, ein starker Abbau eintrat. Bei höheren Dosen ließen sich Carbonyl- und Carboxylgruppen nachweisen. Der Abbau erfolgte unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Umgebung. Andere wasserlösliche Cellulosederivate zeigten ein ähnliches Bild. Dagegen fanden MILLER⁸ und unabhängig davon LEAVITT⁹, daß sich Methylcellulose und andere Cellulosederivate unter gewissen Bedingungen bei der Bestrahlung mit hoher Elektronendichte vernetzen ließen. Der Intensität der Strahlung kommt also eine große Bedeutung zu. Es ist wahrscheinlich, daß beim spontanen Aufbringen von viel Energie ein ganz anderes Spezienspektrum für den Ablauf der Reaktionen verantwortlich ist. Nach Ansicht einiger Autoren^{26, 27, 28}, ist

es nicht ausgeschlossen, daß selbst Anregungszustände für die Auslösung der diskutierten Reaktionen verantwortlich gemacht werden können.

2. Strahlenpfropfung

Unter Pfropfung versteht man die Polymerisation eines Monomeren an ein vorliegendes Makromolekül derart, daß neue, andersgeartete, längere Seitenketten in dieses eingeführt werden. Neben den bekannten konventionellen Methoden wurde mit der Strahleninitiierung eine zusätzliche potentielle Möglichkeit für die Herstellung von neuartigen Kopolymeren mit interessanten Eigenschaften geschaffen.

Vorerst sollen jedoch einige Gedanken über die Vorgänge bei der strahleninduzierten Pfropfung geäußert werden. Entscheidend für ein erfolgreiches und technisch interessantes Pfropfverfahren ist nicht so sehr die Tatsache, daß gepfropft werden kann, sondern daß es die Lenkung der Pfropfung in eine gewünschte Richtung erlaubt. Dazu ist die Kenntnis der ablaufenden Vorgänge eine Voraussetzung. Die strahleninitiierte Pfropfung wird durch Anregungszustände bzw. deren Sekundärprodukte, Radikale oder Ionen, eingeleitet. Auch hier ist der wirkliche Ablauf noch nicht völlig geklärt. Im Falle der Wirksamkeit eines radikalischen Mechanismus resultiert der Propfvorgang in der Anfügung von Monomermolekülen an die Radikalstelle in einer Kettenreaktion.



Es hat sich gezeigt, daß in vielen Pfropfsystemen die Anwesenheit von Wasser eine Notwendigkeit ist. Bei der Pfropfung hydrophober Monomeren auf hydrophile Substrate, wie z.B. Cellulose, ist Wasser als Diffusionshilfsmittel notwendig. Es ist jedoch nicht erwiesen, ob hier oder in anderen Fällen den Strahlungsprodukten des Wassers nicht auch eine mechanistische Rolle zufällt.

Für die Gleichmäßigkeit der Pfropfung hat sich die Verwendung der Monomeren in Gasphase sehr nützlich erwiesen, wie aus Arbeiten von ARMSTRONG²⁹ bei der Strahlenpfropfung von Vinylverbindungen auf Faserstoffe hervorgeht.

Für die strahlungsinduzierte Pfropfung liegen zurzeit zwei Methoden vor: a) Vorbestrahlung des polymeren Substrates und b) gleichzeitige Bestrahlung von Monomerem und Polymerem.

²⁴ H.A. DIEU und V. DESREUX, *Large Radiation Sources in Industry*, Vol. 1, International Atomic Energy Agency, Wien 1960, S. 343.

²⁵ I. SAKURADA und I. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 42 (1964) 32.

²⁶ L.M. DORFMAN, *J. Polymer Sci. A* (1963) 2741.

²⁷ M. BURTON, *Disc. Faraday Soc.* 1963, Nr. 36, 7-18.

²⁸ F. WILLIAMS, *Quarterly Reviews* (London) 17 (1963) 101.

²⁹ A.A. ARMSTRONG jr. et al., *Modification of Textile Fiber Properties by Radiation-Induced Graft Polymerization*, Raleigh, Dept. of Textile Chemistry, North Carolina State of the University of North Carolina, October 31, 1963, *Contract AT-(40-1)-2477, Final Report* 1 November 1958-31 October 1963, *Rep. NCSC-2477-11, Category UC-23*.

Bei der *Vorbestrahlungsmethode* wird das Polymere an der Luft oder im Vakuum vorbestrahlt. Dabei werden auf dem Makromolekül die zur Pfropfung notwendigen aktiven Stellen erzeugt, die Ionen, Radikale oder Anregungszustände sein können. Bei Zutritt von Luftsauerstoff neigen die Radikale in den zugänglichen Bereichen des Substrates zur Bildung von Peroxyden. Da Peroxyde sowie Radikale in den unzugänglichen Bereichen bei Raumtemperatur langlebig sind, kann die Pfropfung nach Zugabe von Monomerem durch Temperaturerhöhung in Gang gebracht werden. Untersuchungen an Cellulose als Substrat und Styrol als Monomerem zeigen^{30, 31}, daß unter günstigen Bedingungen größere Mengen an Styrol aufgepfropft werden können. Interessanterweise sind die so entstandenen Polystyrol-Seitenketten sehr lang. Messungen nach der Hydrolyse der Cellulose ergaben ein Molekulargewicht von $1,98 \times 10^6$. Dagegen wurde festgestellt, daß im Mittel nur jedes vierte Cellulosemolekül eine aufgepfropfte Polystyrolkette trägt. Dies erklärt, weshalb das Pfropfpolymer keine eigentlich neuartigen, zwischen den beiden Komponenten liegenden Eigenschaften zeigt.

Bei der *gleichzeitigen Bestrahlung* wird das Polymere zusammen mit dem zu pfropfenden Monomeren der Strahlung ausgesetzt. Diese Methode besitzt den Nachteil, daß auch Monomermoleküle gleichzeitig angeregt werden. Dies führt zur Bildung beträchtlicher Mengen an Homopolymere. Es ist außerordentlich schwierig, das Homopolymere vom eigentlichen Pfropfpolymeren zu trennen. HUANG³² stellte Untersuchungen über die gleichzeitige Bestrahlung des Systems Cellulose/Styrol an. Styrol ließ sich nicht an trockene Cellulose anpfropfen, wohl aber, nachdem die Cellulose mit Styrol inkludiert worden war. Die Polystyrol-Seitenketten zeigten auch hier ein hohes Molekulargewicht von $4-6 \times 10^6$.

Es konnte bisher nicht festgestellt werden^{33, 34}, an welcher Stelle des Glucosegrundmoleküls die Pfropfstelle gebildet wurde.

Über den Einfluß der Strahlungsintensität liegen vergleichende Studien von SAUNDERS und SOVISH³⁵ an Cellulose vor. Eine Gammaquelle mit 0,2 Mrad/Std. wurde mit einem 2-MeV-van-de-Graaff-Akzelerator verglichen, der bis zu 100 Mrad/Std. lieferte. Die Celluloseproben wurden im Monomeren, in diesem Fall einer 7prozentigen Acrylnitrillösung, bestrahlt. Bei hoher Dosisrate war die Pfropfausbeute wesentlich geringer, ebenso das Molekulargewicht der Pfropfketten. Das Molekulargewicht betrug bei 0,2 Mrad/Std. 150000 und fiel bei 10 Mrad/Std. auf 25000 ab. Es dürften demnach bei der

höheren Dosisrate viel mehr und kürzere Pfropfstellen auf der Cellulose entstanden sein. Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit Resultaten von DAINTON³⁶ über die Strahlenpolymerisation von Acrylnitril. Es wurde dort ebenfalls eine Abnahme der Kettenlänge mit wachsender Intensität beobachtet. Dies steht in Analogie zum Effekt der Erhöhung der Initiatorkonzentration in der konventionellen Polymerisationsanregung.

Als ein Spezialfall einer Pfropfung kann das Verhalten von im Vakuum bestrahltem Siliconöl betrachtet werden, welches von CHARLESBY und MORRIS beobachtet wurde³⁷. Es werden stabile freie Radikale von einiger Lebensdauer in Siliconöl erzeugt. Wenn dieses Öl auf andere Polymere aufgebracht wird, kann Pfropfung beobachtet werden. Wird das bestrahlte Öl hingegen der Luft ausgesetzt, so bilden sich durch Anlagerung von Sauerstoff Peroxydgruppen. Beachtung verdient auch ein Diskussionsbeitrag von SCHNEIDER³⁸, der ein ähnliches Verhalten von bestrahlten Polyvinylacetatemulsionen und deren Pfropfung auf andere Polymere beschreibt.

Als Beispiele von neuartigen Effekten, die an Pfropfpolymeren beobachtet wurden, seien folgende erwähnt: Durch Pfropfung von Styrol oder Acrylnitril auf Cellulose kann deren Verrottungsfestigkeit verbessert werden²⁹. Die Feuchtigkeitsaufnahme wird reduziert und die Anfärbbarkeit verbessert. Polypropylen, das schlecht anfärbbar ist, kann durch Pfropfung mit Acrylnitril und Veränderung der äußeren Schichten anfärbbar gemacht werden³⁹. Viele Polymere, die sich leicht elektrostatisch aufladen, können mit Monomeren, die hydrophile Gruppen enthalten (z. B. Acrylamid, Vinylalkohol, Acrylsäure usw.), antistatisch ausgerüstet werden. Mit Vinylpolymeren gepfropfte Cellulosematerialien erhalten thermoplastische Eigenschaften, die Prägungen erlauben.

Wie die Betrachtungen zeigen sollen, sind vielfach interessante Effekte beobachtet worden, wenn auch bis heute industrielle Anwendungen nicht bekannt geworden sind. Erst wenn es gelingt, durch erweiterte Kenntnisse die ablaufenden Reaktionen zu kontrollieren, in kurzer Zeit und mit wenig Aufwand mehr und vor allem kürzere Pfropfzweige in ein gegebenes Polymeres einzuführen, darf mit erfolgreichen technischen Anwendungen gerechnet werden.

3. Strahlenpolymerisation

Die Erzeugung von angeregten Zuständen, von Ionen und von Radikalen während der Bestrahlung organischer, zur Polymerisation befähigter Verbindungen läßt

³⁰ R.E. KESTING und V. STANNETT, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 1.

³¹ Y. KOBAYASHI, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 359.

³² R.Y. HUANG et al., *J. Polymer Sci. A* (1963) 1257.

³³ R.E. FLORIN und L.A. WALL, *J. Polymer Sci. A* (1963) 1163.

³⁴ H. SUMITOMO et al., Mutual Irradiation Grafting of Styrene onto Cellulose Acetate, *Kogyo Kagaku Zasshi* 66 (1963) 269-71 (Referat aus *Chem. Abstr.* 59 (1963) 13003f).

³⁵ F.L. SAUNDERS und R.C. SOVISH, *J. Appl. Polymer Sci.* 7 (1963) 357-74.

³⁶ F.S. DAINTON, *Nature* 160 (1947) 268-9.

³⁷ A. CHARLESBY und J. MORRIS, *Symposium on the Application of Radioisotopes in Textile Research and Production*, Lindau am Bodensee, Bundesrepublik Deutschland, 8. bis 10. Juli 1964.

³⁸ CH. SCHNEIDER, Diskussionsbeitrag auf gleicher Tagung wie unter ³⁷.

³⁹ Brit. Pat. 960191; To U.S.A.E.C., Appl. Feb. 5, 1962, granted June 10, 1964; Prior U.S. Apr. 20, 1961.

sich zur Auslösung von Kettenpolymerisationen ausnutzen. Wie in der klassischen Polymerisation mit chemischen Initiatoren, so folgt auch in der strahleninduzierten Polymerisation der Start und das Wachstum der Polymerketten den allgemein bekannten Gesetzmäßigkeiten. Dabei kann die Reaktion in der Gasphase, in Lösung, in reinem Monomeren, oder in Emulsion durchgeführt werden. Während jedoch bei der klassischen Polymerisation der Startreaktion ein Zerfall oder eine Spaltung zugrunde liegt, entstehen bei der Bestrahlung die startenden aktiven Spezies direkt im Monomeren. Diese Art der Polymerisation besitzt den Vorteil, daß sie ohne Zugabe eines fremden Starters abläuft, d. h. daß das entstehende Polymerisat von allen Verunreinigungen frei ist. Dies ist bei thermisch nicht besonders stabilen Polymerisaten wie z. B. Polyoxymethylen von großer Wichtigkeit. Ähnlich wie bei der klassischen Polymerisation die Kettenlänge unter anderen Parametern durch die Initiatorkonzentration reguliert werden kann, besitzt man bei der strahlungsinitiierten Polymerisation in der Intensität der Strahlung eine Handhabe, welche die Kettenlänge bestimmt. So erhält man bei niederen Intensitäten wenige Polymerisationskeime, dafür lange Ketten, während bei hohen Intensitäten viele Keime gebildet werden, was entsprechend kürzere Molekülketten liefert.

Die Initiation durch Bestrahlung gestattet auch eine elegante Durchführung von Polymerisationen im festen Zustand. Auf diesem Gebiet sind bereits eine Reihe interessanter Arbeiten entstanden, so z. B. von OKAMURA, TSUDA, HAYASHI und anderen⁴⁰. Sie beschreiben Untersuchungen über die Strahlenpolymerisation von Monomeren wie Acrylnitril, Acrylamid, Formaldehyd, Trioxan und Tetraoxan im festen Zustand, welche hochkristalline Polymere liefern.

Die Auswahl von Monomeren, die sich im festen Zustand polymerisieren lassen, ist beschränkt auf solche, deren Kristallgitter recht dicht ist. Andere Monomere, wie z. B. Vinylchlorid, konnten bisher nicht zur Poly-

merisation gebracht werden. Als Harnstoff-Einschlußverbindung kann jedoch auch Vinylchlorid zu einem hochkristallinen Polymeren polymerisiert werden⁴¹. Die Mechanismen sind in vielen Fällen noch nicht abgeklärt, doch wurde bei Isobutylen, Acrylamid und Methacrylsäure ein radikalischer, bei Acrylnitril, Styrol und Trioxan ein ionischer Mechanismus nachgewiesen. Die Aktivierungsenergien sind zum Teil recht hoch, z. B. 23 Kcal/Mol bei Acrylamid, zum Teil jedoch praktisch null, wie beim Acrylnitril im Temperaturbereich von -135 bis -196°C .

Bei der Bestrahlung im festen Zustand werden auch aktive Zentren gebildet, die als «trapped electrons» zu wenig Energie besitzen, um eine Polymerisation bei tiefen Temperaturen auslösen zu können⁴². Beim nachträglichen Erwärmen werden diese «trapped electrons» frei, was zum Einsetzen von Polymerisation und Nebenreaktionen führt. Die Polymerisation ist, soweit bis heute beobachtet, in den meisten Fällen unvollständig. Häufig wird auch das gebildete Polymere durch die einwirkende Strahlung wieder depolymerisiert, so daß sich ein Polymer/Monomer-Gleichgewicht einstellt. Nur im Falle von Acrylamid wurde bisher eine vollständige Umwandlung zum Polymeren nachgewiesen⁴³. Die Ausbeute ist auch abhängig vom Grad der Kristallperfektion, von Fehlstellen und Kristallgröße der Monomerkristalle, die zu Kettenabbrüchen führen können.

Der Autor ist der Geschäftsleitung von INRESCOR – Internationale Forschungs-Gesellschaft für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schuldet er Herrn Dr. H. KRÄSSIG und Herrn Dr. P. SCHÖNHOLZER für die wertvollen Ratschläge und die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Allgemeine Literatur über Polymerisation

1. GARRATT P.G., *Polymer* 3 (1962) 323.
2. MAGAT M., *Polymer* 3 (1962) 449.

⁴⁰ S. OKAMURA, *Chimia* 17 (1963) 9.

Y. TSUDA, *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 369.

K. HAYASHI et al., *J. Polymer Sci.* 1 B (1963) 427.

⁴¹ I. SAKURADA und S. NANABU, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 61 (1958) 60.

⁴² S. OKAMURA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 41 (1963) 55.

⁴³ B. BAYSAL et al., *J. Polymer Sci.* 44 (1960) 117.

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

Méthode radiochimique d'analyse du Strontium-90 dans les os, en présence de contaminants radioactifs*

Summary

A method of radiochemical analysis of low level Strontium-90 in human bones is described. This method permits the elimination of the contamination by unwanted radioactive isotopes, such as namely other fission products. At first, Strontium is separated from the other earth alkali metals, from the rare earths and from Yttrium. Then, after attaining radioactive equilibrium, the radioactive Yttrium is separated from the strontium. The chemical yields of both separations are determined by the isotope dilution method. The decreasing of the activity is observed during 8 to 10 days and does not differ of more than 8% from the Yttrium-90. The residual activity subsisting after 15 days is $0,06 \pm 0,02$ c. p. m., after subtraction of the background ($0,245$ c. p. m.). The reproducibility of this method is about 8% (95% confidence level).

Zusammenfassung

Es wird eine Methode für die radiochemische Analyse von sehr kleinen Mengen an Strontium-90 in menschlichen Knochen beschrieben. Diese Methode ermöglicht, störende radioaktive Kontaminationsnuclide zu beseitigen, namentlich andere Spaltungsprodukte. Zuerst wird das Strontium von den anderen Erdalkalimetallen, von den seltenen Erden und vom Yttrium getrennt. Die chemischen Ausbeuten der beiden Trennungen werden jeweils durch Isotopenverdünnung bestimmt. Die Abnahme der Radioaktivität wird während 8 bis 10 Tagen verfolgt und unterscheidet sich nicht um mehr als 8% von derjenigen des Yttrium-90. Die nach 15 Tagen zurückbleibende Radioaktivität beträgt $0,06 \pm 0,02$ Impulse pro Minute, nachdem der Background ($0,245$ i. p. m.) abgezogen wurde. Die Wiedererzeugbarkeit beträgt ungefähr 8% (95% confidence level).

1. Introduction

Dans un récent travail¹, nous avons décrit une installation de comptage à bas niveau pour la mesure du Strontium-90 dans les os humains, avec laquelle il est possible de mesurer des radioactivités aussi faibles que $0,1$ pC/g Ca dans l'os. Ces mesures de très basses radioactivités n'ont un sens que dans la mesure où les sources d'Yttrium-90 ne comportent pas d'autres radioéléments contaminants. Cette condition est d'autant moins facile à réaliser que les radioactivités à mesurer sont plus faibles et que la radioactivité ambiante est plus grande; ainsi, en présence de la contamination radioactive stratosphérique résultant de nombreux essais nucléaires militaires, comme ce fut le cas il y a près de deux ans.

Au laboratoire, cette contamination, mise en évidence par des analyses «en blanc», a deux origines:

- Apport de radioéléments parasites par les réactifs chimiques utilisés (même pour la qualité *pro analysi*), d'autant plus difficile à contrôler que pour un même produit préparé par la même firme, des variations importantes de contamination se révèlent d'une livraison à l'autre; ces contaminations faibles sont cependant loin d'être négligeables pour les mesures de très basses radioactivités.
- Apport direct de radioéléments parasites par l'air, au cours de l'analyse.

Pour éviter cette contamination malencontreuse, il nous a fallu changer de méthode analytique, la précédente² n'étant pas en mesure de la réduire suffisamment.

2. Mode opératoire

Les cendres, provenant de la calcination d'os frais à une température d'environ 700°C pendant 6–7 heures, sont dissoutes à chaud dans HCl concentré. Après adjonction d'une quantité connue de Sr (NO_3)₂ comme entraîneur du Sr-90, les oxalates sont précipités à pH 4,5 dans une solution M/5 en oxalate d'ammonium, filtrés, puis calcinés à 500°C . La précipitation des oxalates de Calcium et de Strontium et la calcination en oxydes a notamment pour but, en éliminant la quasi-totalité des ions phosphates, de réduire dans une large mesure le volume d'acide nitrique concentré nécessaire à l'élimination du Calcium. Le mélange d'oxydes et de carbonates est dissous dans HNO_3 dilué. Le Sr (NO_3)₂ est alors précipité par HNO_3 fumant, jusqu'à atteindre une concentration de 70% en HNO_3 . Pour éliminer complètement le Calcium, l'opération est répétée, puis suivie de trois lavages à l'acétone. Le Sr (NO_3)₂ est dissous à nouveau, additionné de quelques mg de nitrate ferrique qui sont précipités par l'ammoniaque pour entraîner l'Yttrium et les terres rares. Après filtration, le Strontium est précipité en carbonate par Na_2CO_3 , puis laissé 15 jours au moins, afin de permettre la recroissance intégrale de l'Yttrium-90 formé par filiation radioactive et d'atteindre l'équilibre avec le Strontium-90. Le rendement η_{Sr} de la séparation du Strontium est exactement déterminé par pesée du carbonate de Strontium obtenu

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 10 octobre à Zurich.

¹ PIERRE LERCH et PAUL BERCER, *Chimia* 18 (1964) 16–20.

² PIERRE LERCH, MARCO QUIJANO et GEORGES BANNA, *Chimia* 15 (1961) 524–8.

et comparaison à la quantité de nitrate de Strontium ajoutée comme entraîneur au début de l'opération. Afin d'avoir la plus grande activité lors de la mesure finale, il faut un rendement élevé, qui peut cependant rester inférieur à 100%, pour se placer dans les conditions optima de séparation et de précision.

Dans la seconde partie de l'analyse, les carbonates de Sr et Y sont dissous dans HNO_3 , puis une quantité connue de nitrate d'Yttrium est ajoutée comme entraîneur; l'Yttrium est séparé du Strontium par extraction au moyen d'une solution benzénique à 10% de thénol-trifluoracétone (TTA) tamponnée à pH 5 par CH_3COONa . Après agitation, la phase aqueuse est éliminée; dans la phase benzénique, Y (NO_3)₃ est lavé deux fois par un tampon à l'acétate. L'Yttrium est réextrait par HNO_3 N/10, précipité par une solution saturée d'acide oxalique, puis lavé plusieurs fois et enfin déposé sur des supports de source en plexiglas pour le comptage de la radioactivité.

La pureté radiochimique de l'Yttrium-90 est contrôlée en suivant la décroissance de la radioactivité au compteur Geiger-Müller pendant au moins 8 jours. La courbe du logarithme des activités mesurées en fonction du temps est alors extrapolée pour déterminer sa valeur au moment de l'extraction par le TTA. Enfin, après 15 jours, une dernière mesure de l'activité permet de connaître l'activité résiduelle due à la contamination par des radioéléments parasites.

Le rendement η_Y de la séparation de l'Yttrium est déterminé, après les comptages de radioactivité, par titrage complexométrique de l'oxalate d'Yttrium à l'aide d'EDTA, en présence d'arsénazo comme indicateur. A nouveau, le rendement doit être le plus élevé possible pour atteindre l'activité maximum, mais peut rester inférieur à 100%, pour se placer dans les conditions optima de séparation et de précision.

La quantité de nitrate d'Yttrium ajoutée comme entraîneur ne peut être choisie indifféremment; trop élevée, elle est non seulement onéreuse, mais peut fausser la mesure de la radioactivité par autoatténuation de la radiation β ; comme les radiations β de Y-90 ont une énergie maximum de 2,27 MeV, les sources peuvent encore être considérées comme minces pour une épaisseur massique inférieure à 5 mg/cm². D'autre part, une quantité trop faible nuirait à la précision de la détermination du rendement η_Y .

Soit m la masse de cendres analysées, A l'activité en c.p.m., extrapolée au moment de l'extraction de l'Yttrium par le TTA, ε l'efficacité globale du compteur de Geiger-Müller (géométrie environ 2π), alors l'activité absolue D par g de cendres est donnée par :

$$D = A/m \cdot \varepsilon \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot \eta_Y \text{ d.p.m.}$$

L'analyse de la teneur en Ca^{++} des cendres est effectuée par précipitation de l'oxalate de Calcium et titrage par une solution de KMnO_4 . Soient C g Ca par g de cendres, l'activité spécifique a des os est donnée par :

$$a = \frac{D}{2,22 \cdot C} = \frac{A}{2,22 \cdot C \cdot m \cdot \varepsilon \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot \eta_Y} \text{ pC/g Ca.}$$

3. Résultats obtenus

Pour contrôler la reproductibilité de la méthode, nous avons effectué l'analyse d'un standard de sels d'os fournis par le National Bureau of Standards à Washington (U.S.A.), certifié contenir :

$$1,19 \pm 0,07 \text{ d.p.m./g}$$

et avons obtenu la valeur moyenne :

$$1,18 \pm 0,09 \text{ d.p.m./g.}$$

Les quantités d'os humains à notre disposition sont très faibles et il n'est pas possible de procéder à des analyses en double du même os; par contre les valeurs obtenues pour les os du même squelette sont comparées au tableau ci-dessous qui montre que les valeurs obtenues coïncident à environ 7% près (95% confidence level).

Reproductibilité des résultats			
Cas	Os	Résultats	Moyenne
L 427/63	sternum	1,58 pC/g Ca	1,55 ± 0,13
	vertèbre I	1,48 pC/g Ca	
	vertèbre II	1,60 pC/g Ca	
L 635/63	sternum	1,75 pC/g Ca	1,79 ± 0,10
	vertèbre	1,82 pC/g Ca	
L 260/64	vertèbre I	3,35 pC/g Ca	3,28 ± 0,21
	vertèbre II	3,20 pC/g Ca	
L 387/64	sternum	4,26 pC/g Ca	4,37 ± 0,29
	vertèbre	4,47 pC/g Ca	

Pour chaque analyse, la décroissance de l'Yttrium-90 a été suivie, pendant 8 à 10 jours, en permanence. La pente des droites obtenues est proche de celle de l'Yttrium-90 :

$$64,4 \pm 0,4 \text{ h.}$$

La valeur moyenne et l'erreur trouvés pour la pente de la droite de décroissance étaient :

$$62,4 \pm 5,0 \text{ h.}$$

Au cours de ces analyses, l'activité résiduelle moyenne qui subsiste après décroissance complète de l'Yttrium-90, et soustraction du bruit de fond est égale à :

$$0,06 \pm 0,02 \text{ d.p.m.}$$

c'est-à-dire le quart du bruit de fond, égal à $0,245 \pm 0,007$ c.p.m. Or en l'état actuel de la contamination du squelette humain, cette composante résiduelle correspond à moins de 4% des activités à déterminer et l'incertitude qu'elle introduit reste bien inférieure aux erreurs expérimentales données ci-dessus.

PIERRE LERCH, JEAN-JACQUES GEERING et ALAIN DELAY

Institut de Radiophysique Appliquée, Université de Lausanne

Ein zyklischer Kohlenwasserstoff der Benzo(c)phenanthrenreihe*

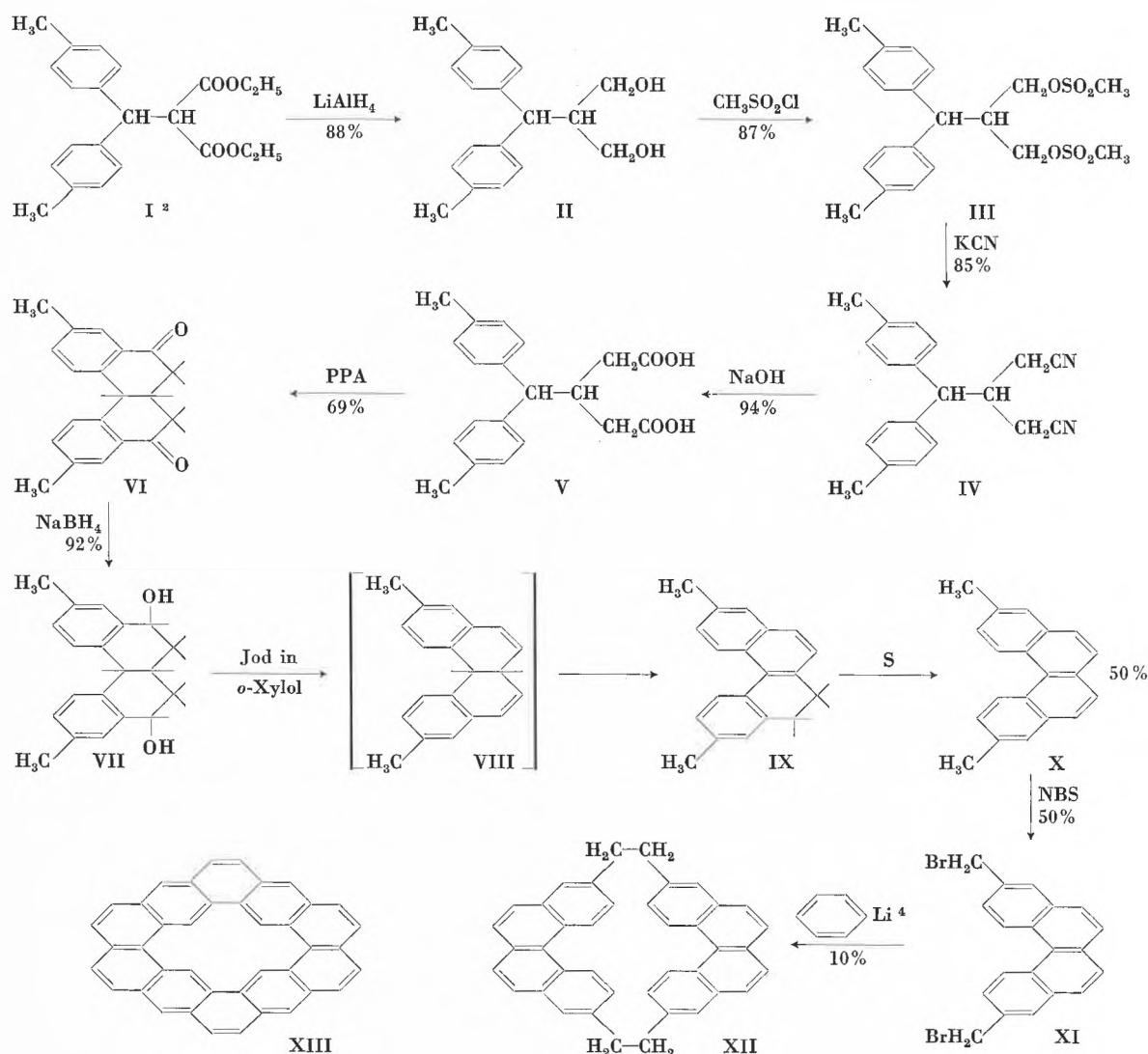
Die Chemie der *kata*- und *peri*-kondensierten benzo-iden Kohlenwasserstoffe wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv und sehr erfolgreich bearbeitet¹. Während in der Reihe der rein benzoiden Acene einem weiteren Ausbau über das Heptacen hinaus wegen der Steigerung der Reaktivität mit zunehmender Anellierung Schranken gesetzt sind, bieten die angular kondensierten Phene noch ein weites Arbeitsfeld.

Bis heute unbekannt geblieben sind ringförmige, *kata*-kondensierte Kohlenwasserstoffe mit einem leeren Innenraum, in den lediglich Wasserstoffatome hineinragen. Wir haben mit dem Aufbau solcher Verbindungen begonnen und beschreiben hier einen Syntheseweg, welcher zu einem zyklischen Kohlenwasserstoff mit zehn *kata*-kondensierten Benzolringen führen soll.

Das zyklische Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethyl] XII konnte in reiner Form dargestellt werden. Die Verbindung kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln

und zeigt im UV bei 350 m μ im festen Zustand bläulich weiße, in benzolischer Lösung blaue Fluoreszenz. Ihr Schmelzpunkt liegt über 400°C. Für die Struktur XII sprechen der Syntheseweg und die Mikroanalyse, welche für die Bruttoformel C₄₀H₂₈ gut stimmende Werte ergibt. Versuche zur kryoskopischen Bestimmung des Molekulargewichts scheiterten an der Unlöslichkeit des Körpers in Campher und Exalton. Das errechnete Molekulargewicht (508) konnte aber eindeutig massenspektrometrisch bestimmt werden. Auch das Auftreten wenig intensiver Fragmentionen im Massenspektrum ist mit der angenommenen Struktur gut verträglich. Erste Aromatisierungsversuche mit sehr kleinen Mengen der Verbindung XII, welche zu XIII führen sollten, erscheinen erfolgversprechend.

Von den Zwischenprodukten sind die Verbindungen VIII, IX und X erwähnenswert. Wir versuchten ausgehend von dem Diol VII durch Wasserabspaltung und



* Eingegangen am 14. Dezember 1964.

Dehydrierung direkt zum 3,10-Dimethylbenzo(c)phenanthren X zu gelangen³. Durch chromatographische Reinigung und Kristallisation von rohem X wurden zwei einheitliche Fraktionen erhalten. Für die erste Fraktion mit dem Schmelzpunkt 82 bis 84°C ergab sich durch Analyse und NMR-Spektrum eindeutig die Struktur IX. Die zweite Fraktion mit dem Schmelzpunkt 109 bis 110°C war reines 3,10-Dimethylbenzo(c)phenanthren X (Analyse und NMR-Spektrum). Die bei der Dehydratisierung wahrscheinlich primär entstehende Verbindung VIII konnte nicht isoliert werden.

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeiten wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Wir danken Herrn Professor R. Wizinger für das große Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, und der CIBA AG, Basel, für ihre großzügige Unterstützung.

¹ Vgl. E. CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 1/2, Academic Press und Springer-Verlag, 1964.

² A. C. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 721–5.

³ M. S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 503–7.

⁴ Vgl. ähnliche Ringschlußreaktionen bei W. BAKER, *J. Chem. Soc.* 1951, 1118–21, und 1952, 2991–3.

R. PETER und W. JENNY

Institut für Farbenchemie, Universität Basel

Über die Herstellung stabiler Kolloide von Übergangsmetallen in Äthern*

Summary

By adding a transition metal salt in ethereal solution to an alkali naphthalide in the same solvent, stable colloidal solutions of zerovalent metals can be obtained. Physical characterization of the solutions and possible interpretation of their stability is presented.

CHU und FRIEL¹ berichteten über die Reduktion von CoCl_2 mit Natrium-Naphthalid in Tetrahydrofuran (THF). Das entstehende, nullwertige Kobalt trat dabei teilweise in kolloidaler Form, teilweise als Niederschlag (Metallschwamm) auf.

Der Versuch, das Verfahren auf andere Übergangsmetalle zu übertragen, zeigte, daß in den meisten Fällen (insbesondere bei Mn, Ni, Fe, Pt und Pd) praktisch nur Metallschwamm erhalten wurde.

Es gelang nun aber, eine entscheidende Verbesserung der Ausbeute an nullwertigem Metall (Me^0) in der flüssigen Phase dadurch zu erhalten, daß das von CHU und FRIEL angegebene Verfahren umgekehrt wurde: Die langsame Zugabe von Metallsalzlösungen zu Alkali-Naphthalid-Lösungen, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit erzeugte dunkelbraune bis schwarze Lösungen, aus denen sich, auch nach 15 bis 48 h Stehen, kein Niederschlag absetzte. Ein geringer Überschuß an Naphthalid erwies sich dabei als günstig.

Eine Reihe von Übergangsmetallen konnte auf diese Weise, im nullwertigen Zustand, in der flüssigen Phase gehalten werden. Der kolloidale Charakter dieser Lösungen wurde, im Fall von Fe und Co, durch Messung der magnetischen Suszeptibilität (schwacher Ferromagnetismus) nachgewiesen. Elektrophoretische Messungen zeigten, daß die kolloidalen Teilchen negative Ladung besitzen.

Einige Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In manchen Fällen lassen sich die Me^0 -Konzentrationen noch erhöhen, sei es durch Verwendung eines besser löslichen Salzes (Bromid, Jodid), sei es durch nachträgliches Einengen der kolloidalen Lösung im Vakuum.

Gelegentlich empfiehlt sich die Verwendung eines anderen Äthers, z.B. Dimethoxyäthan (DME); insbesondere dann, wenn, wie im Falle des FeCl_3 , das Metallsalz das THF angreift. Über Herstellung, Analyse und Stabilität verschiedener Alkali-Naphthalide wurde kürzlich berichtet^{2,3}.

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen für Me^0 -Kolloide (Konzentration des Alkali-Naphthalids: 0,1 bis 0,3 eq./l)

Metall-Salz	[Me-Salz] (Mol/l) · 10 ²	Alkali-Naphthalid	Lösungsmittel	[Me^0]kolloidal (g Atom/l) · 10 ²
VCl_3	3,0	Li	THF	0,8
CrCl_3	1,8	Li	THF	0,7
MnBr_2	1,2	Li	THF	0,7
FeCl_3	0,9	Li	DME	0,5
CoCl_2	3,3	Na	THF	1,9
CoCl_2	3,3	Li	THF	2,3
NiBr_2	1,1	Li	THF	0,7

Der Vorteil des «umgekehrten» Verfahrens dürfte im wesentlichen darauf beruhen, daß die Me^0 -Partikeln zu keinem Zeitpunkt der Reduktion unter dem koagulierenden Einfluß mehrwertiger Kationen stehen, während sie nach der von CHU und FRIEL verwendeten Methode in Gegenwart von noch nicht reduziertem Metallsalz (Co^{++}) gebildet werden. Eine zusätzliche Stabilisierung scheint durch das überschüssige Alkali-Naphthalid erreicht zu werden. Es ist denkbar, daß die Naphthalid-Anionen an der Oberfläche der Me^0 -Partikeln absorbiert werden, wobei möglicherweise das ungepaarte Elektron der ersteren eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit im 3d-Band der Metallpartikeln hat. Es scheint in diesem Zusammenhang interessant, daß Cu^0 , welchem bekanntlich die Konfiguration 3d¹⁰ zukommt, nach dem hier beschriebenen Verfahren nicht als stabiles Kolloid erhalten werden kann.

² G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Z. physik. Chem.* 42 (1964) 145.

³ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Z. physik. Chem.*, im Druck.

G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ

Monsanto Research S.A., Zürich

* Eingegangen am 10. Dezember 1964.

¹ CHU und FRIEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5838.

Das System Übergangsmetall-Kolloid/organisches Halogenid als Initiator der Radikalpolymerisation*

Summary

Me⁰ colloids as described in the preceding communication dissolve in certain organic halides, e.g. CCl₄. The process involves a radical intermediate which may be demonstrated by kinetic considerations and copolymerization runs. The polymerization rates obtained with these systems are comparable to those obtained by BAMFORD¹ using metal carbonyls and CCl₄.

Übergangsmetalle in kolloidaler Form (Me⁰_{koll}), wie sie in der voranstehenden Mitteilung² beschrieben wurden, lösen sich in gewissen organischen Halogeniden, z.B. in Tetrachlorkohlenstoff. Bei Raumtemperatur erfolgt der Lösungsvorgang relativ langsam, bei 90°C jedoch in wenigen Minuten. Das anfangs nullwertige Metall geht dabei in das entsprechende Kation über.

Der Vorgang verläuft über eine radikalische Zwischenstufe, welche z.B. in der Lage ist, die Polymerisation von Methylmethacrylat (MM) oder Styrol anzuregen. Der radikalische Charakter dieser Polymerisation konnte eindeutig nachgewiesen werden (Gültigkeit der üblichen Geschwindigkeitsgleichungen der Radikalkinetik; Mischpolymerisation von Styrol und Methacrylat).

Der radikalbildende Schritt läßt sich formal schreiben als



Über die sich dabei im einzelnen in der Koordinationsphäre des Metalls abspielenden Vorgänge, insbesondere auch in Gegenwart der Vinylverbindung, wird noch gearbeitet.

Einige typische Polymerisationsversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In der letzten Spalte der Tabelle wurde die beobachtete Polymerisationsgeschwindigkeit *R* (in % Umsatz/min) durch die Quadratwurzel

Tabelle 1. Polymerisation von Methylmethacrylat
[MM] = 1,9 Mol/l; [Hal] = 0,2 Mol/l

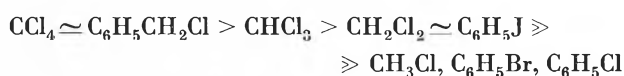
Me ⁰ _{koll}	[Me ⁰] · 10 ³ gAt/l	Organisches Halogenid	<i>T</i> °C	% Umsatz in 60 min	<i>R</i> [Me ⁰] ^{0,5}
V ⁰	2,0	CCl ₄	90	29,0	10,8
Cr ⁰	2,3	CCl ₄	90	7,0	2,4
Fe ⁰	1,0	CCl ₄	90	11,1	5,9
Co ⁰	1,8	CCl ₄	90	11,4	4,5
Co ⁰	1,4	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	90	8,8	3,9
Co ⁰	1,8	CCl ₄	50	3,1	1,2
Ni ⁰	1,4	CCl ₄	90	7,2	3,2
Cr(CO) ₆ *	13,7	CCl ₄	100	22,4	3,2
Mo(CO) ₆ *	11,4	CCl ₄	100	58,6	9,2
W(CO) ₆ *	8,5	CCl ₄	100	20,8	3,8

* Messungen von BAMFORD und Mitarbeitern¹; [MM] = 8,2 Mol/l.

der Metallkonzentration dividiert, um die Meßwerte vergleichbar zu machen.

BAMFORD und Mitarbeiter¹ berichten in einer Reihe von Mitteilungen über Versuche, bei welchen Metallcarbonyle anstelle der hier verwendeten Kolloide eingesetzt wurden. Die Autoren nehmen für ihre Systeme einen entscheidenden Anteil der Carbonylfunktion an der Startreaktion an. Einige ihrer Messungen wurden zum Vergleich mit in die Tabelle aufgenommen. Es ist offensichtlich, daß die Initiatorwirkung der kolloidalen Metalle und der Metallcarbonyle sehr ähnlich ist.

Bezüglich der Wirksamkeit verschiedener organischer Halogenverbindungen konnte, bei Verwendung von Co⁰ als Metallkolloid, bisher folgende Reihe aufgestellt werden:



G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ

Monsanto Research S. A., Zürich

* Eingegangen am 10. Dezember 1964.

¹ C. H. BAMFORD, *J. Polymer Sci. C* 4 (1964) 1571; dort weitere Zitate.

² G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Chimia* 19 (1965) 46.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Prof. Dr. CARL MARTIUS, Ordinarius für Biochemie an der ETH in Zürich, wurde zum Ehrenmitglied der American Society of Biological Chemists ernannt.

Der Dechema-Preis 1963 der Max-Buchner-Forschungsförderung in der Höhe von 10000 DM wurde Prof. Dr.-Ing. FRIEDRICH HORN, zurzeit an der Rice University in Houston, Texas (USA), zuerkannt auf Grund seiner Beiträge zur theoretischen Behandlung reaktionstechnischer Probleme, insbesondere zu den Grundlagen für die Optimierung chemischer Reaktionsapparate und Anlagen.

Die August-Kekulé-Medaille der Chemischen Gesellschaft der DDR erhielten: Prof. Dr.-Ing. KURT MEYER, Forschungsleiter der Filmfabrik Agfa in Wolfen und Professor für Physikalische

Chemie an der Humboldt-Universität in Berlin, für seine bedeutenden wissenschaftlichen und technischen Leistungen auf dem Gebiet der Chemie photographischer Prozesse, insbesondere der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen; Prof. Dr. phil. W. VOSS, Leiter der Forschungs- und Entwicklungsstelle in der Filmfabrik Agfa in Wolfen und Professor für Makromolekulare Chemie an der Universität Halle-Wittenberg, für seine Untersuchungen pflanzlicher Naturstoffe, insbesondere der Bestandteile des Holzes.

Der Friedrich-Wöhler-Preis für Physikalische Chemie der Chemischen Gesellschaft der DDR wurde Dr. rer. nat. H. PIETSCH, Dozent für Physikalische Chemie an der Humboldt-Universität in Berlin, zuerkannt. Den Friedrich-Wöhler-Preis für Organische Chemie erhielt Dr. H. GROSS, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Die Diesel-Medaille in Gold erhielten Prof. Dr. G. EHRHARDT, Farbwerke Hoechst und Universität Mainz, für hervorragende wissenschaftliche Leistungen auf den verschiedensten pharmazeutischen Gebieten, insbesondere auf dem Gebiet der Analgetika der Diphenylmethan-Reihe, und Dr. W. O. HERRMANN, ehemaliger Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie in München, für seine vielseitigen wissenschaftlichen und technischen Leistungen auf dem Gebiet der Acetylen- und Vinyl-derivate-Chemie.

Der Heinrich-Wieland-Preis 1964 wurde Prof. Dr. E. KLENK, Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Köln, zuerkannt für hervorragende wissenschaftliche Leistungen auf dem Gebiete der Chemie und Physiologie der Fette.

Die Carl-Lueg-Denkminze des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute erhielt Prof. Dr. E. MAURER, em. Professor für Eisenhüttenkunde an der Humboldt-Universität in Berlin, für seine Verdienste um die wissenschaftlichen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Eisenwerkstoffe, besonders bei der Entwicklung der nichtrostenden Stähle.

Der Akademie-Preis für Chemie 1964 der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen erhielt Dr. I. UGI, Leverkusen, Dozent für Organische Chemie an der Universität München, für seine Experimentalarbeiten über Isonitrile.

Auf dem 5. Internationalen Plansee-Seminar 1964 in Reutte (Tirol) wurde Prof. Dr. F. SAUERWALD, em. Professor für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg, für seine grundlegenden Arbeiten zur physikalischen Chemie der Sintervorgänge mit der *Plansee-Medaille* ausgezeichnet.

Universität Bern. Dr. HANS BEBIÉ, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Schweizerischen Nationalfonds, wurde mit einem neugeschaffenen Lektorat für theoretische Physik betraut. – Dr. JÜRGE RÄTZ erhielt einen Lehrauftrag für einen mathematischen Vorkurs und ein Repetitorium zur Mathematik.

Universität Zürich. Als Leiter der chemischen Abteilung am Gerichtlich-Medizinischen Institut wurde Dr. HANS J. BRANDENBERGER gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Als Assistenz-Professor für Mathematik, insbesondere Analysis, wurde Dr. sc. math. HENRI CARNAL, zurzeit Courant Institute in New York, gewählt.

† Prof. Dr. H. von Euler-Chelpin. Im Alter von 91 Jahren ist der Nobelpreisträger für Chemie 1929, Prof. Dr. H. VON EULER-CHELPIN, gestorben. Er war besonders bekannt durch seine vielfältigen Arbeiten auf dem Gebiet der Vitamine und der Chemie des Krebses.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Januar: Prof. Dr. U. HOFMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei. – 4. Februar: Prof. Dr. H. MUSSO (Ruhr-Universität Bochum, Außenstelle im Chemischen Institut der Universität Marburg), Neues über zwei alte Reaktionen. – 18. Februar: Prof. Dr. A. HOREAU (Collège de France, Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Paris), Détermination des configurations par dédoublement partiel.

Berner Chemische Gesellschaft. 22. Januar: Dr. K. VOGLER (Hoffmann-La Roche, Basel), Die Chemie der Polymixine. – 5. Februar: Prof. Dr. S. FALLAB (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), Mechanismen der Reduktion von molekularem Sauerstoff. – 19. Februar: Dr. P. JOLLÈS (Directeur de Recherches, Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences de l'Université, Paris), Chemie und Biochemie der Lysozyme (je 17.15 Uhr im Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts, Freiestraße 3).

Société chimique de Genève. 22. janvier: M. le professeur J. P. BARGETZI (Université de Neuchâtel), Structure, spécificité et hypothèses sur le mécanisme d'action d'un enzyme protéolytique: carboxypeptides A. – 12 février: M. le docteur L. WEGMANN (Trüb, Täuber & Cie., Zürich), Microscopie électronique: Exposé sur l'appareillage. – 15 février: M. le docteur W. BOLLMANN (Batelle Institute), Microscopie électronique: Applications en métallurgie. – 17 février: M. le professeur E. KELLENBERGER (Université de Genève), L'étude au microscope électronique de macromolécules d'importance biologique. – 19 février: M. le docteur H. R. OSWALD (Université de Berne), Microscopie électronique: Applications en chimie minérale.

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Januar: Prof. Dr. U. HOFMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei. – 3. Februar: Prof. Dr. H. MUSSO (Ruhr-Universität Bochum), Über die Oxydation von Resorcinderivaten. – 17. Februar: Prof. Dr. A. FAVA (Istituto di Chimica Generale, Università di Perugia), Stereochemistry of ion-pair return, associated with isomerization of *p*-chlorobenzhydryl thiocyanate.

Photographisches Kolloquium der ETH in Zürich (je 17.15 Uhr). 21. Januar: CARL KOCH (Schaffhausen), Belichtungsmessung in der Bildebene (Hörsaal 9e, NW-Gebäude, Sonneggstraße 5). – 4. Februar: Dr. W. A. GÜNTHER (Zürich), Probleme des Farbfernsehens (Hörsaal 9e, NW-Gebäude, Sonneggstraße 5). – 18. Februar: Dr. M. HERZBERGER (ETH, Zürich), Superachromatische Korrektur und superachromatische Linsen (Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25 und Sonneggstraße 5).

Kolloquium über Makromolekulare Chemie. 4. Februar: Dr. G. BIER (Dynamit Nobel AG, Troisdorf/Köln), Über Äthylen-Propylen-Mischpolymerisate (16.15 Uhr im Hörsaal Ch D 45, Chemie-Gebäude der ETH).

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Jahre 1965. 15. bis 19. März 1965 in Heidelberg: Vortragstagung «Moderne analytische Methoden in der Lebensmittelchemie und der biologischen Chemie». – 31. März bis 2. April in Frankfurt am Main: 2. Europäisches Symposium «Lebensmittel – Neuzeitliche Entwicklung in der Wärmebehandlung». – 26. bis 30. April in Schloß Elmau (Oberbayern): 1. Euechem-Konferenz «Chemie bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und fester Subverbindungen». – 30. August bis 2. September in München: 3. Internationales Fluorsymposium. – 13. bis 18. September in Bonn: GDCh-Hauptversammlung und Kekulé-Feier. – 21. bis 22. Oktober in Frankfurt am Main: Vortragstagung über «Elektrochemische Stromquellen». Auskünfte und Unterlagen für die einzelnen Veranstaltungen können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 9075, 6 Frankfurt am Main, bezogen werden.

Konferenzen der Internationalen Atomenergie-Organisation im Jahre 1965. 24. bis 28. Mai in Wien: Kolloquium über die Meßmethoden bei medizinischen und biologischen Anwendungen von Radioisotopen. – 22. bis 27. Juli in Wien: Colloque sur la thermodynamique des matières nucléaires et le transport atomique dans les solides. – 30. August bis 3. September in Wien: Kolloquium über die Verwaltung von radioaktiven Stoffen. – 6. bis 10. September in Abingdon (Berkshire, England): Konferenz über Plasmaphysik und die Forschung auf dem Gebiete der Kernfusion. Für weitere Auskunft und Programme wende man sich an das Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern.

Die *Utrechter Frühjahrsmesse 1965* findet vom 8. bis 16. März statt.

3. Internationale Pulvermetallurgische Tagung. Die Gesellschaft deutscher Berg- und Hüttenleute und der Zentrale Arbeitskreis für Forschung und Technik «Pulvermetallurgie» veranstalten diese Tagung vom 13. bis 15. Mai 1965 in Eisenach.

Grundlagen chromatographischer Trennverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Gaschromatographie ist das Thema der 64. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, die vom 27. bis 30. Mai 1965 in Innsbruck stattfinden wird. Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsengesellschaft, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, 6 Frankfurt am Main.

Foratom-Kongreß 1965. Das Europäische Atomforum wird seinen nächsten internationalen Kongreß vom 29. September bis 1. Oktober 1965 in Frankfurt am Main abhalten. Das Generalthema lautet: «Kernkraft in Europa – vom Rohstoff bis zum Verbund.» Interessenten werden gebeten, sich an die Geschäftsstelle des Deutschen Atomforums, Koblenzerstraße 240, Bonn, zu wenden.

Interkama 1965. Die Nordwestdeutsche Ausstellungs- und Messe-Gesellschaft (nowea) veranstaltet vom 13. bis 19. Oktober 1965 in Düsseldorf die Interkama 1965, Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik.

Plastic News. Der Dorec-Verlag in Hergiswil NW hat im November 1964 das erste Heft eines Mitteilungsblattes, die *Plastic News*, herausgebracht, das als Ergänzung zum *Kunststoff Dokumentum* (*Chimia* 17 [1963] 278) dienen soll. Es handelt sich um eine Zusammenstellung temporär aktueller Nach-

richten aus dem Kunststoffgebiet, die im *Kunststoff Dokumentum*, das nur Mitteilungen von bleibendem Wert aufnehmen kann, nicht berücksichtigt sind. Die gewählte Kurzform der Informationen soll einen mühelosen und raschen Überblick über das Kunststoffgebiet und seine Entwicklung erlauben. Wenn weitergehende Auskünfte gewünscht werden, so kann Informationsmaterial unter Angabe der im Blatt vermerkten Kenn-Nummer angefordert werden. Die *Plastic News* sollen viermal jährlich erscheinen. Adreßangaben für Zustellung der *Plastic News* werden von der Administration des Dorec-Verlages, 6052 Hergiswil, entgegengenommen.

Chemical Communications heißt eine ab Mitte Januar 1965 zweimonatlich erscheinende Zeitschrift, welche die bisher in den *Proceedings of the Chemical Society* (London) erscheinenden vorläufigen Mitteilungen bringen wird. Der Jahrespreis beträgt £ 5 (für Mitglieder der Chemical Society £ 1).

Neue Nylonfabrik. In Widnau im St. Galler Rheintal ist ein neues Werk für Nylon der Société de la Viscose, Emmenbrücke, eröffnet worden. Die Baukosten betrugen, ohne Annexbetriebe, 25 Millionen Franken.

Neues cvc-Büro in Bonn. Die Firma Consolidated Electrodynamics Corp. GmbH hat ein technisches Büro West für die cvc-Hochvakuumabteilung in Bonn-Ippendorf, Gierolstraße 15, eröffnet.

Neue Anlage zur Erzeugung von elektrolytischem Aluminium in Italien. Beim Werk der Aluminiumabteilung des Montecatini-Konzerns in Mori (Trento) ist eine neue Anlage für die Elektrolyse der Tonerde mit einer Kapazität von 15000 t Aluminium in Blöcken pro Jahr in Gang gesetzt worden.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung, Generalversammlung und Jahresessen

Samstag, den 6. Februar 1965, in Basel

Thema: Sicherheit in der chemischen Industrie

Wissenschaftlicher Teil

Im großen Hörsaal des Instituts für organische Chemie der Universität Basel, Eingang St.-Johanns-Ring 19

- 10.30 Uhr Dir. Dr. M. AEBI, Sandoz AG, Basel: *Die Bedeutung der Sicherheit in ethischer und ökonomischer Sicht*
Dir. Dr. S. NICOLET, SUVA, Luzern: *Das Unfallgeschehen in der chemischen Industrie, Übersicht und Schlußfolgerungen*
- 14.00 Uhr A. SCHAERLI, CIBA AG, Basel: *Aufbau und Arbeitsweise einer Sicherheitsorganisation im Chemiebetrieb*
W. LOOSE, J. R. Geigy AG, Basel: *Aspekte der Sicherheit bei der Planung chemischer Anlagen und Laboratorien*
Dr. E. SCHNEITER, Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel: *Probleme der Sicherheitsausbildung für chemische Tätigkeitsgebiete*
P. WEHRLI, Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel: *Eigensicherheit elektrischer Stromkreise und elektronischer, logischer Bauteile in der chemischen Verfahrenstechnik*
Dr. E. ISELIN, Sandoz AG, Basel: *Einige typische Unfälle aus der chemischen Industrie und Lehren daraus*

17.00 Uhr Generalversammlung

Im gleichen Hörsaal wie die Vortragsreihe

19.30 Uhr Jahresessen

In der «Schlüsselzunft», Freie Straße 25, Besammlung ab 19.00 Uhr zum Apéritif. Damen willkommen

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

Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Telephon (051) 329069, melden.

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1964

Wir folgen der Gepflogenheit, die Tätigkeit unseres Verbandes während des vergangenen Jahres nur in knappen Zügen zu schildern. Es dürfte für unsere Mitglieder und weitere Kreise wenig interessant sein, zu vernehmen, wie die einzelnen wirklich erwähnenswerten Ereignisse vorbereitet wurden und welcher Kleinkram von administrativer Arbeit zuverlässig verrichtet werden muß, damit das präsentierte Resultat befriedigen kann. Der Dank an alle, die sich mit ihrer Tätigkeit und ihrem Einsatz für unseren Verband auszeichnen, sei deshalb vorweg in herzlicher Form abgestattet.

Arbeitstagungen

Es darf festgestellt werden, daß sich die Form unserer kleineren oder größeren Arbeitstagungen bewährt hat. Es wird jeweils ein bestimmtes Thema herausgegriffen, wobei auf Aktualität besonders geachtet wird. Dazu soll der Behandlungsgegenstand von verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelt werden. Leider wird es kaum oder nie möglich sein, über das gewählte Thema einen vollständigen Überblick zu geben, dazu fehlt die Zeit. Diese Aufgabe übernimmt die Literatur. Dafür hat die Tagung den Vorteil des persönlichen Kontaktes und des lebendigen Gedankenaustausches. Die Wintertagung befaßte sich mit *modernen Problemen der Stereochemie* (siehe *Chimia* 18 [1964] 30), wobei es die einheimischen Referenten verstanden, wertvolle Gesichtspunkte und Forschungsergebnisse zu vermitteln. Im Mittelpunkt unserer Vortragstätigkeit stand das zweitägige 3. *Symposium über makromolekulare Stoffe*, das über 300 Teilnehmer nach Zürich brachte (siehe *Chimia* 18 [1964] 311). Unter der wissenschaftlichen Betreuung der Herren Prof. Dr. H. BATZER, Basel; Prof. Dr. H. HOPFF, Zürich; Prof. Dr. R. SIGNER, Bern, und Dr. H. STUDER, Emmenbrücke, kamen 5 Hauptvorträge und 16 Kurzvorträge, die sich im engeren oder weiteren Sinne um das Thema Kunststoffadditive gruppierten, zur Durchführung. In- und ausländische Referenten waren in gleicher Weise beteiligt (wie übrigens auch die ausländischen Hörer ein bedeutendes Kontingent stellten). Die starke Beteiligung der Vertreter des deutschen Zentrum für makromolekulare Forschung an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz verdient besondere Erwähnung. Wir haben die Hoffnung ausgedrückt, Behörden und Industrie möchten Hand dazu bieten, damit auch in der Schweiz ein solches Forschungszentrum geschaffen werden könnte. Grundlagen- und Zweckforschung würden hier ein sehr aktuelles und dankbares Betätigungsfeld finden. Wir dürfen wohl voraussagen, daß die Symposia über makromolekulare Stoffe mit ihrem dreijährigen Turnus zur festen Institution unserer Verbandstätigkeit werden.

Mitgliederbewegungen 1964

Mitgliederbestand am 1. Januar 1964	1127
Eintritte	54
Austritte	27
Ausschluß	6
Gestorben	5
	38
Zuwachs	16
Bestand am 1. Januar 1965	1143

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

E. BRUNNER, dipl. Chem.	Porto
G. BÖSCH, dipl. Chem.	Oberwinterthur
Dr. J. E. CHATELAN	Lausanne
Dr. A. GUBSER	Glarus
Dr. G. PÜRNER	Augst

Gesellschaftliches

Das Jahresessen im «Hotel Bellevue» in Bern, das die Wintertagung abschloß, und das Tagungsbankett während des Symposiums über makromolekulare Stoffe im Zunfthaus «Zur Meise» in Zürich waren erfreulich gut besucht. Der Kontakt unter Fachleuten und der freie Meinungsaustausch mit den Referenten bringen in vielen Richtungen Anregungen. Die gehaltvolle und launige Ansprache Herrn Professor SIGNERS am Kunststoffsymposium dürfte zur erbaulichen Tradition werden.

Auswärtiges

Neben zahlreichen erfreulichen Beziehungen mit in- und ausländischen Zusammenschlüssen ähnlicher Zielsetzung wie unser Verband haben wir es als etwas peinlich empfunden, daß die Société de Chimie Industrielle in Paris mit Ende Jahr den Zeitschriftenaustausch sistiert hat. Ob Frankreich auch auf wissenschaftlichem Gebiet unbedingt eigene Wege gehen will?

Im Mittelpunkt aller großen und kleinen Veranstaltungen stand das Europäische Treffen für Chemische Technik, verbunden mit der 14. Achema, vom 19. bis 27. Juni 1964 in Frankfurt am Main. Eine fast nicht übersehbare Fülle von Vorträgen und eine immer größer werdende Ausstellung über chemisches Apparatewesen im weiteren Sinne brachten jedem Besucher reichen Gewinn und den Vertretern unseres Verbandes auch an gesellschaftlichen Anlässen manche wertvolle Kontaktnahme.

Wir möchten hier unsere Mitglieder einladen, uns ihre Anregungen zum Ausbau der Tätigkeit unseres Verbandes zukommen zu lassen und uns auch in der Gewinnung neuer Mitglieder zu unterstützen.

Lüthi

Bericht des Sekretariates über das Jahr 1964

Stellenvermittlung

Die von der Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung (STS), Lutherstraße 14, 8004 Zürich, betreute Stellenvermittlung des SChV war im Berichtsjahr durch eine Erhöhung der Stellenausschreibungen für Chemiker im wöchentlichen Bulletin der STS auf 48 Stellenangebote gekennzeichnet, ohne daß sich jedoch die konjunkturbedingten Schwierigkeiten, Stellenvermittlungen zu einem effektiven Abschluß zu bringen, vermindert hätten. So konnte für zehn im Berichtsjahr bei der STS eingeschriebene Chemiker lediglich eine einzige Stellenvermittlung perfekt gemacht werden, obwohl die Stellenausschreibungen der STS für Chemikerstellen auch dieses Jahr in verdankenswerter Weise regelmäßig in der *Chemischen Rundschau* publiziert wurden. Bei den übrigen technischen Berufen, welche schon länger als die Chemiker von der STS betreut werden, waren die Verhältnisse im Prinzip nicht viel anders. So wurde denn bei Anlaß der jährlichen Sitzung der Aufsichtskommission der STS vom 18. Juni 1964, in welcher Kommission der SChV unverändert durch Präsident und Sekretär vertreten wird, im Zusammenhang mit der bei dieser Gelegenheit aus Altersrücksichten nach mehr als dreißig Dienstjahren erklärten Demission des bewährten Leiters der STS, Herrn Ing. E. HABLÜTZEL, die Frage nach Überprüfung der Gesamtkonzeption der STS mit Rücksicht auf die gegenwärtigen Verhältnisse auf dem Arbeitsmarkt für technisches Personal aufgeworfen. Die Diskussion dieser Frage ergab indessen die einhellige Auffassung, daß die STS mit ihrem kleinen, aber sehr leistungsfähigen Apparat auf keinen Fall aufgehoben, sondern für eine weitere Zukunft und eine veränderte Nachfrage funktionstüchtig erhalten bleiben müsse, was vorübergehende Anpassungen des Arbeitsprogrammes nicht unbedingt ausschließen würde. Die mit dem weiteren Studium dieser Fragen beauftragte Verwaltungskommission der STS war jedoch glücklicherweise in der Lage, der Aufsichtskommission

gegen Ende des Berichtsjahres einen gutausgewiesenen Nachfolger für Herrn Ing. E. HABLÜTZEL vorzuschlagen, welcher an der außerordentlichen Sitzung der Aufsichtskommission vom 17. Dezember 1964 als neuer Leiter der Geschäftsstelle der STS mit Dienstantritt auf etwa Mitte 1965 gewählt wurde. Mit dem Entschluß der Aufsichtskommission, die STS auf bewährter Grundlage als Institution ihrer Trägerverbände weiterzuführen, verbindet sich die Hoffnung, es werde ihrem neuen Geschäftsleiter gelingen, durch einen zeitgemäßen Weiterausbau der Werbe- und Vermittlungsmethoden auch unter den heutigen Verhältnissen in absehbarer Zeit einen neuen Aufschwung in der Inanspruchnahme der STS für die Vermittlung von technischem Personal zu erreichen.

Arbeitsmarktlage

Diese ist für den Chemiker in der Schweiz unverändert günstig geblieben. Da der schweizerische Nachwuchs an Chemikern zahlenmäßig immer noch ungenügend ist, um der Nachfrage zu genügen, hat auch der Zuzug ausländischer Chemiker angehalten. Die Zahl ausländischer Chemiker, welche im Berichtsjahr erstmals neu die Arbeits- und Aufenthaltserlaubnis in der Schweiz erhalten haben, ist uns noch nicht bekannt; für ihre vorläufige Schätzung kann indessen davon ausgegangen werden, daß der Neuzuzug im Vorjahr 1963 laut Statistik des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit 278 ausländische Hochschulchemiker betragen hat.

Diverses

Das Sekretariat stand dem Vorstand und den Mitgliedern des SChV in gewohnter Weise zur Verfügung und hatte neben der Erledigung administrativer Arbeiten auch an der Organisation der vom Verband durchgeführten Tagungen mitzuwirken. Im Zusammenhang mit den Vorbereitungen für eine zweite Auflage des Berufsbildes *Der Hochschulchemiker*, welche der bisherige Autor, Dr. E. REY, übernommen hat, wurden die Studienpläne für das Chemiestudium von allen schweizerischen Hochschulen neu beschafft, was wegen der verschiedenen Orts im Gange befindlichen Studienplanrevisionen mit gewissen Schwierigkeiten verbunden war. Das Symposium über makromolekulare Stoffe gab dazu Anlaß, hundert Schweizer Chemiker, welche daran teilgenommen hatten, ohne Mitglied des SChV zu sein, zum Eintritt in den Schweizerischen Chemiker-Verband einzuladen. Bei der Einholung von Auskünften aus dem Mitgliederkreis beim Sekretariat mußte wiederholt erhebliche Unsicherheit in der Beurteilung der heute üblichen Chemikersaläre festgestellt werden. Da beim Sekretariat, an welchem sich seit der letzten Statutenrevision auch das Rechtsdomizil des Verbandes befindet, ein großer Teil seiner Post eintrifft, wäre zum Schlusse noch zu erwähnen, daß es mit der Einführung von Postleitzahlen im Berichtsjahr die Postleitzahl 8008 zugeteilt erhalten hat.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Bericht über die Chimia im Jahre 1964

Mit 414 Seiten war der Umfang des Jahrganges 1964 fast derselbe wie der des letzten Jahres (400). Es wurden 64 (43) Arbeiten abgedruckt, von denen 26 (28) Übersichtsartikel und 38 (15) Kurze Mitteilungen waren. Der Sprachanteil war: deutsch 44 (31), französisch 11 (5), englisch 9 (7). 22 (20) Artikel stammten von Autoren mit Wohnsitz im Auslande. Von 19 (23) in der Schweiz gehaltenen Einzelvorträgen wurden Autoreferate abgedruckt. Ferner wurde über folgende Schweizer Tagungen durch Publikation von Autoreferaten berichtet: Schweizerische Chemische Gesellschaft (2 Versammlungen), Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie.

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 zugegangen, ohne die die Zeitschrift nicht in diesem Umfang hätte herausgebracht werden können. Verbandsleitung und Redaktion sprechen den Gönnerfirmen (Ciba AG, J. R. Geigy AG, Sandoz AG, Hoffmann-La Roche & Co. AG, Mosse AG, Lonza AG, Gebrüder Sulzer AG, Alusuisse) 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 1964 geliefert haben.

H. Nitschmann

Neue Mitglieder

Baumann Hanspeter, stud. chem., Waldgasse 14, Herzogenbuchsee

Baur Jakob, stud. chem., Hochfeldstraße 73, Bern

Betschen Jörg, stud. chem., Schöpferstraße 227, Riedholz so

Brunner Josef, stud. chem., Breitenweg 297, Hägendorf so

Celfa AG, Bahnhofstraße, Seewen sz

Eastman Research AG, Badenerstraße 600, Zürich 48

Gaido Ursula Frl., stud. chem., Bürglenstraße 26, Thun

Geißbühler Urs, stud. chem., Mettlenhölzliweg 9, Muri BE

Girard Urs, stud. chem., Rosenstraße 11, Grenchen

Großbacher Jürg, stud. chem., Ringstraße 49, Langenthal

Gygax Walter, stud. chem., Parkstraße 47, Wabern

Hoffmann Karl Otto Dr., Bruderholzstraße 212, Basel

Huber Kurt, stud. chem., Grünegg, Konolfingen

Jacobovici Liana Frl., dipl. Ing.-Chem., Hegibachstraße 68, Zürich 32

Käppeli Hans, stud. chem., Sälistraße 545, Wynau BE

Kormann Alfred, stud. chem., Spelterinistraße 37, Bern

Krebs Andreas, stud. chem., Steinhofstraße 18, Burgdorf

Kunovits György, dipl. Ing.-Chem., Hofmattweg 63, Arlesheim

Lauper Armin, stud. chem., Dändlikerweg 49, Bern

Moeri Paul, stud. chem., Alpenstraße 33, Bern

Obrist Gerhard, stud. chem., Strandweg 19, Burgdorf

Ochsenbein Peter, stud. chem., Sennweg 5, Bern

Oesch Ulrich, stud. chem., Bernstraße 101 A, Burgdorf

Ott G. H. Dr., Hangstraße 31, Arlesheim BL

Rathgeb Martha Frau Dr., Gaßackerstraße 23, Dietikon ZH

Roth Hartwig, stud. chem., Nelkenstraße 677, Gerlafingen

Schwaninger Peter, dipl. Chemiker, Frobergstraße 2, Schaffhausen

Spring Werner, stud. chem., Zelgli, Lyßach

Stuber Peter, stud. chem., Winkelacker, Lohn so

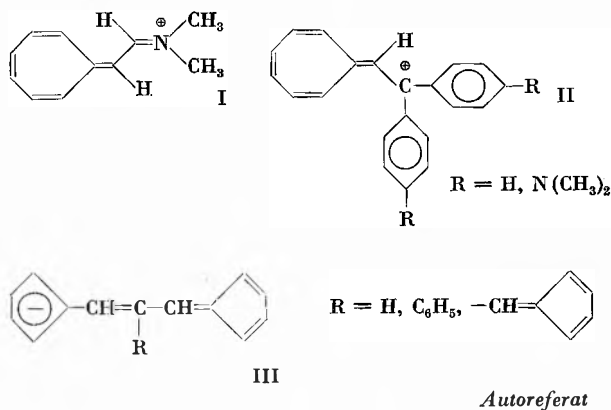
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 14 octobre 1964 à Lausanne

PD Dr. CHRISTIAN JUTZ (Technische Hochschule, München),
Farbstoffe mit quasiaromatischen Systemen

Die besonderen Bildungs- und Stabilitätsverhältnisse in zyklisch konjugierten, nichtbenzoiden Kohlenstoffverbindungen mit 6π -Elektronen, Cyclopentadien-Anion und Tropylium-Kation sowie den verwandten Kohlenwasserstoffen Fulven und Heptafulven ermöglichen den Aufbau von Farbstoffen nach dem Schema Donor-Chromophor-Akzeptor mit diesen Quasiaromatsystemen als Donoren bzw. Akzeptoren. U.a. wurden Imoniomethyl-heptafulven-Kationen (I) und heptafulvenanalogue Triphenylmethyl-Kationen (II) sowie stabile Anionen des Typs III besprochen. Von den letzteren leiten sich durch Protonierung Kohlenwasserstoffe ungewöhnlicher Acidität ab.

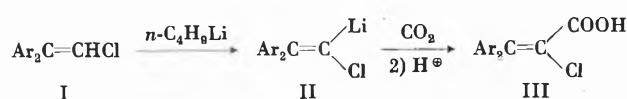


Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 4 novembre 1964 à Lausanne

G. KÖBRICH (Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg), *Über reaktive Zwischenprodukte der Carbanionchemie*

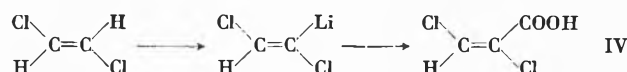
Es wurde über Darstellungen und Zerfallsreaktionen einer neuen Klasse lithiumorganischer Verbindungen, gekennzeichnet durch Halogensubstituenten am metalltragenden Kohlenstoff, vorgetragen. 1,1-Diaryl-2-chloräthylene (I) lassen sich bei tiefer Temperatur mit *n*-Butyl-lithium in die Lithiumverbindungen II überführen, die als Carbonsäuren III charakterisiert wurden.



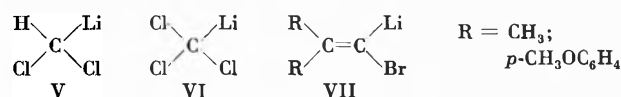
Metallierungsgeschwindigkeiten von I und Stabilität der Lithiumorganyle II werden durch Substituenten im aromatischen Rest beeinflusst und sinken bei elektronenspendenden Gruppen ab. Beim Erwärmen lagern sich die Verbindungen II

unter Lithiumchlorid-Abspaltung in Diarylacetylene um. Aus den experimentellen Befunden folgt, daß sich diese Umlagerung (Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung) aus dem (potentiellen) Carbanion heraus vollzieht und der zum Nachbarkohlenstoff überwechselnde Aromat *mit* dem bindenden Elektronenpaar wandert.

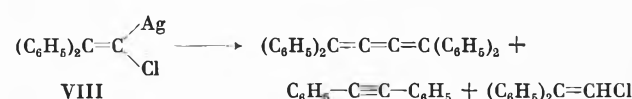
Die Metallierungsreaktion ist auf Vinylchlorid und höher chlorierte Derivate übertragbar. Z.B. entstehen aus *trans*-Dichloräthylen bei -110° in Tetrahydrofuran und anschließender Carboxylierung die Säure IV in 99 prozentiger Ausbeute.



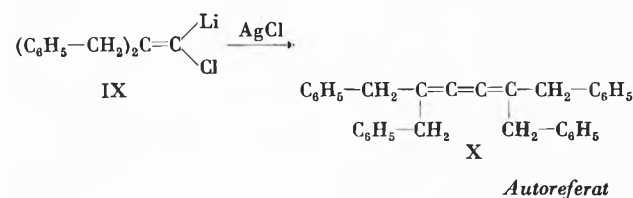
Aus Methylenchlorid bzw. Chloroform lassen sich Dichlor- bzw. Trichlor-methyl-lithium (V bzw. VI) nahezu quantitativ gewinnen. Die sehr instabilen Bromverbindungen des Typs VII sind durch Halogen-Metall-Austausch aus den zugehörigen gem. Dibromderivaten erhältlich.



Aus II ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$) geht mit Silberchlorid die Silberverbindung VIII hervor, die stabiler ist als II, sich jedoch beim Erwärmen in Tetraphenylbutatrien, Tolan und Diphenylchloräthylen zersetzt.



Die Umsetzung der Lithiumverbindung IX in Gegenwart von Silberchlorid zum Tetrabenzyl-butatrien X (Ausbeute: 69%), dessen Spektren und Eigenschaften diskutiert wurden, stellt ein Beispiel für die Gewinnung von auf anderen Wegen nicht zugänglichen Kumulenen dar.



Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 18. November 1964

Prof. Dr. TH. FÖRSTER (Laboratorium für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart), *Konzentrations-
umschläge der Fluoreszenz aromatischer Verbindungen*

Im Jahre 1954 wurde an Lösungen von Pyren eine Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums bisher unge-

wöhnlicher Art beobachtet¹. Es handelt sich um einen Fluoreszenzumschlag, in dessen Verlauf die in hinreichend verdünnter Lösung allein auftretende strukturierte violette Fluoreszenzkomponente zunehmend schwächer wird, während eine neue, strukturlose Komponente im blauen Bereich des Spektrums auftritt. Die Halbwertskonzentration des Umschlags beträgt in Benzol $1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Dieser Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz ist insofern bemerkenswert, als er von keinem entsprechenden Absorptionsumschlag begleitet ist und auch mit anderen Mitteln keinerlei Assoziation im Normalzustand der Moleküle nachgewiesen werden kann. Es mußte deshalb angenommen werden, daß nur die durch Lichtabsorption in den niedrigsten angeregten Singlettzustand versetzten Moleküle mit unangeregten Molekülen gleicher Art assoziieren und daß die so gebildeten elektronenangeregten Assoziate die Träger der langwelligen Fluoreszenzkomponente sind.

Diese kinetische Deutung des Konzentrationsumschlags konnte dadurch bestätigt werden, daß in chemisch vergleichbaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur die Halbwertskonzentration mit der Viskosität zunimmt. Überdies zeigt die zeitliche Verfolgung des Abklingvorgangs, daß die dem Assoziat zugeschriebene Komponente nicht sofort mit der Lichtabsorption, sondern erst während des Abklingens der monomeren Komponente erscheint². Die Konzentrationsabhängigkeit beider Fluoreszenzkomponenten zeigt, daß es sich um ein dimeres Assoziat handelt.

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit ergab im Falle von Pyren, daß bei höheren Temperaturen wieder eine Dissoziation unter Rückbildung eines angeregten Monomeren stattfindet³. Bei hinreichend hoher Temperatur liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen angeregten Monomeren und Dimeren (in deren niedrigsten Singlett-Anregungszuständen) vor. Für die Dissoziationsenthalpie ergab sich der erstaunlich hohe Wert von 11 kcal/Mol.

Während die Erscheinung des Konzentrationsumschlags zunächst auf Pyren und einige Pyren-Derivate beschränkt blieb^{1,4}, wurde sie schließlich auch an zahlreichen anderen Aromaten gefunden. Allerdings sind bei diesen die angeregten Dimeren weniger stabil, so daß sie bereits bei Raumtemperatur wieder dissoziieren und der Umschlag selbst bei den höchsten in Lösung erreichbaren Konzentrationen nur andeutungsweise beobachtbar ist. Einige Methylnaphthaline zeigen aber in reinem flüssigem Zustand ausschließlich die dimere Komponente^{5,6}. In anderen Fällen ist diese bei tiefen Temperaturen einwandfrei zu beobachten, so bei Naphthalin⁷, Benzantracen, Benzpyren und vielen von deren Derivaten^{8,9}. Selbst bei Benzol und Toluol ist sie – allerdings schwach ausgeprägt – erkennbar¹⁰. Wie bei Pyren, so ist auch in keinem dieser weiteren Fälle ein entsprechender Absorptionsumschlag und damit eine Assoziation in unangeregtem Zustand beobachtet worden. Die für solche Umschläge verantwortlichen dimeren Assoziate, die ausschließlich im elektronenangeregten Zustand existieren, werden neuerdings auch als «Excimere» bezeichnet¹¹.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß der Konzentrationsumschlag auch eine wesentliche Druckabhängigkeit besitzt, die in Lösungen bei Drucken bis zu 5000 atm unschwer zu beobachten ist¹². Bei Pyren, dessen Umschlag bei Raumtemperatur praktisch ausschließlich durch die Geschwindigkeit der diffusionsbedingten Assoziationsreaktion bestimmt ist, wird allerdings nur durch die erhöhte Viskosität die Bildung des Eximeren unterdrückt. Bei anderen Aromaten, wie 1,2-Benzanthracen und 1,6-Dimethylnaphthalin¹³, ergibt sich aber aus der Fluoreszenz eine höhere Konzentration der Excimeren. In diesem Falle ist bei Raumtemperatur der Umschlag durch das Assoziationsgleichgewicht bestimmt. Dieses wird offenbar durch Druckerhöhung zugunsten des Eximeren verschoben, dessen Raumbeanspruchung erheblich geringer als die seiner Komponenten sein sollte.

Zu interessanten Ergebnissen hat auch die Untersuchung des Konzentrationsumschlags in kolloidalen Lösungen geführt¹⁴, wobei je nach den vorliegenden Bedingungen der Umschlag entweder durch die lokale Konzentration des Aromaten in den Mizellen oder aber durch die Zahl der auf die einzelne Mizelle entfallenden Moleküle bedingt ist.

Die für Excimere typische langwellige strukturlose Fluoreszenz tritt bei einigen Aromaten auch im kristallisierten Zustand auf, wie z. B. bei Pyren, Perylen und Methylcholanthren¹⁵. Es handelt sich hier um Kristallgitter mit paarweise oder in ausgedehnten Schichten flach aufeinanderliegenden Molekülen. Da die Absorptionsspektren dieser Kristalle strukturiert sind und von denjenigen der freien Moleküle nicht wesentlich abweichen, muß man annehmen, daß auch hier die Eximeren erst nach erfolgter Anregung durch Ausbrechen der Moleküle aus dem Kristallverband entstehen. Aus diesen und anderen Gründen ist zu schließen, daß in den Excimeren die einzelnen Moleküle annähernd parallel orientiert sind und daß ihr Abstand geringer als derjenige ist, der sich aus der schwachen van der Waalschen Anziehung für die unangeregten Moleküle ergäbe. Im angeregten Elektronenzustand wird diese Anordnung durch die Verteilung der Anregungsenergie auf die beiden Partner stabilisiert (Anregungsresonanz). Außerdem können bei geringem Abstand auch die π -Elektronen zwischen den Partnern übergehen, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung durch Beteiligung von Charge-Transfer-Zuständen eintritt. Nach valenztheoretischen Rechnungen erscheinen beide Effekte zur Stabilität der Excimeren beizutragen^{16,17}, was sich etwa folgendermaßen formulieren läßt:



(A: unangeregtes, A*: angeregtes Einzelmolekül).

Eine Reihe weiterer Erscheinungen, wie z. B. das Auftreten zweier Komponenten im Abklingprozeß von Szintillatoren^{18,19}, lassen sich auf Excimere zurückführen. Daß Excimere außer auf dem bisher betrachteten Weg auch aus zwei angeregten Molekülen in Triplettzuständen entstehen können, führt zu einer weiteren Abklingkomponente der Fluoreszenz von noch längerer Dauer (sogenannte verzögerte Fluoreszenz^{20,21}). Auch

¹ TH. FÖRSTER und K. KASPER, *Z. physik. Chem.* 1 (1954) 275, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 976.

² J. B. BIRKS, D. J. DYSON und I. M. MUNRO, *Proc. Roy. Soc. A* 275 (1963) 575.

³ E. DÖLLER und TH. FÖRSTER, *Z. physik. Chem.* 39 (1962) 132.

⁴ E. DÖLLER, *Z. physik. Chem.* 34 (1962) 151.

⁵ B. SELINGER, unveröffentlicht, zit. TH. FÖRSTER, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 73.

⁶ B. STEVENS und T. DICKINSON, *J. Chem. Soc.* 1963, 5492.

⁷ E. DÖLLER und TH. FÖRSTER, *Z. physik. Chem.* 31 (1962) 274.

⁸ H. P. SEIDEL, unveröffentlicht, zit. TH. FÖRSTER, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 73.

⁹ J. B. BIRKS und L. G. CHRISTOPHOROU, *Proc. Roy. Soc.* 277 (1964) 571.

¹⁰ T. V. IVANOVA, G. MOKEEVA und B. YA. SVESHNIKOV, *Optics & Spectroscopy* 12 (1962) 325.

¹¹ B. STEVENS, *Nature* 192 (1961) 725.

¹² TH. FÖRSTER, C. O. LEIBER, H. P. SEIDEL und A. WELLER, *Z. physik. Chem.* 39 (1963) 18.

¹³ B. SELINGER, unveröffentlicht.

¹⁴ TH. FÖRSTER und B. SELINGER, *Z. Naturforsch.* 19a (1964) 38.

¹⁵ B. STEVENS, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 433.

¹⁶ E. KONIJNENBERG, Diss. Univ. Amsterdam 1963.

¹⁷ J. N. MURRELL und J. TANAKA, *Molec. Physics* 7 (1963/64) 363.

¹⁸ I. B. BERLMAN und A. WEINREB, *Molec. Physics* 5 (1962) 313.

¹⁹ J. YGUERABIDE und M. BURTON, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 1757.

²⁰ C. A. PARKER und C. G. HATCHARD, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 147; *Proc. Roy. Soc. A* 1962, 574; *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 284.

²¹ B. STEVENS, M. S. WALKER und E. HUTTON, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 62.

photochemische Dimerisationsreaktionen wie diejenige des Anthracens scheinen über Excimere als Zwischenstufen zu verlaufen^{22,23}.

²² TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 716.

²³ J. B. BIRKS und J. B. ALADEKOMO, *Photochem. & Photobiol.* 2 (1963) 415.

Autoreferat

Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten und Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen

Gemeinschaftstagung und a. o. Generalversammlung
vom 21. November 1964 in Zürich

Mit überwältigender Mehrheit haben die Mitglieder der beiden schweizerischen Vereine, der svf und des svcc, an ihren außerordentlichen Generalversammlungen die Zusammenlegung ihrer Fachzeitschriften beschlossen. Damit wurden über viele Jahre sich hinziehende Verhandlungen zu einem guten Ende geführt, und ein neuer Weg auf dem Gebiet der Fachpublikation wurde freigegeben. Die spontane Annahme der Vorschläge beider Vorstände durch die zahlreichen Mitglieder hat gezeigt, wie sehr der Gedanke gemeinschaftlichen Vorgehens begrüßt und die Schaffung eines gemeinsamen Publikationsorgans befürwortet wird. Es wird nun Sache der beiden Vorstände und besonders der für die Redaktion ausgesuchten Mitarbeiter sein, Detailfragen zu besprechen und zur Ausführung vorzubereiten, um die neue Zeitschrift erstmals im Januar 1966 an die Mitglieder abgeben zu können. Dieser Aufgabe werden sich die Herren beider Vereine um so freudiger widmen, als es gilt, ein Werk fortzuführen, das in Fachkreisen jederzeit Anerkennung fand und in Form des svf-Fachorgans und der *Textil-Rundschau* umfassende und technisch einwandfreie Fachliteratur brachte. So wird auch die neue Zeitschrift mit Beiträgen aus dem Gebiet der Textilveredlung eine wertvolle Hilfe und Unterstützung sowohl für den Praktiker als auch für den Wissenschaftler darstellen.

An den im Rahmen der gemeinsamen Herbsttagung durchgeführten außerordentlichen Generalversammlungen haben die Mitglieder der svf und des svcc im einzelnen folgendermaßen abgestimmt:

Unter dem Vorsitz von Präsident W. KELLER beteiligten sich 253 svf-Mitglieder an der offenen Abstimmung. Nach einer kurzen, interessanten Diskussion wurde die Vorlage bei 2 «Nein»-Stimmen und 2 Enthaltungen angenommen.

In der anschließenden Generalversammlung des svcc wurde die Vorlage auch von maßgebender Seite zur Annahme empfohlen und durch offene Abstimmung von 125 Mitgliedern unter Vorsitz des Präsidenten, Dr. W. KUNZ, bei 3 Gegenstimmen angenommen.

Den beiden Generalversammlungen, die am Nachmittag ebenfalls im Kongreßhaus in Zürich stattfanden, ging eine Reihe interessanter Vorträge über die «Ausrüstung von elastomeren Fasern» voraus, die bei den annähernd 500 Mitgliedern, Freunden und Gästen der beiden Vereine außerordentliches Interesse fanden.

Im ersten Referat brachte VAN WELY (Du Pont International, Genf) einen Überblick über die Herstellung und Eigenschaften der Lycra-Polyurethanaser, die zwanzig Jahre nach der Entdeckung der Nylonfaser auf den Markt gebracht wurde. Mit ihrem hohen Dehnungsvermögen, ihrer Elastizität und schnellen Erholung ist Lycra eine begehrte Faserkomponente für die Herstellung elastischer Textilien. Ihre hervorragende Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen ist für den Veredler von besonderer Bedeutung: Die neue Faser läßt sich wie konventionelle Textilien veredeln und kann – im Gegensatz zu

Gummi – gefärbt und ausgerüstet werden. Hierbei ist der Erhaltung der Elastizität besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Theoretisch sind Elastomerefasern mit den meisten bekannten Farbstoffgruppen färbbar. In der Praxis haben sich jedoch insbesondere Säure-, Metallkomplex- und für hellere Töne Dispersionsfarbstoffe bewährt. Da Lycra praktisch nur in Mischungen mit anderen synthetischen Fasern, vor allem mit Polyamidfasern, verarbeitet wird, stellt das Ton-in-Ton-Färben der beiden Komponenten ein besonderes Problem dar. Ihm kann mit sorgfältiger Farbstoffauswahl und der Verwendung spezieller Hilfsmittel als Retarder- und Ausgleichssystem begegnet werden. In den Du Pont-Laboratorien wurden der Beständigkeit des Weißgrades der neuen Faser eingehende Entwicklungsarbeiten gewidmet. Daraus resultierte das Verfahren TS3 zur Verbesserung der Weißgradbeständigkeit gegenüber atmosphärischen Abgasen, das auf der Faser einen gasundurchlässigen Film entstehen läßt und so der unangenehmen Vergilbung entgegenwirkt.

Das Färben von Mischungen aus Polyurethan- und Polyamidfasern besprach in einem zweiten Vortrag S. KAISER (Sandoz AG, Basel). Dispersionsfarbstoffe in Verbindung mit einem geeigneten Dispergator bieten im allgemeinen wenig färbereischie Schwierigkeiten. Sie werden vorzugsweise für hellere Färbungen eingesetzt. Die Säure- und Walfarbstoffe hingegen sind für helle bis dunkle Nuancen verwendbar, sie werfen aber in bezug auf tongleiches Anfärben der beiden Faserarten besondere Probleme auf. An sich sehr migrierfreudig, wandern die Säure- und Walfarbstoffe aber nur von der Elastomer- zur Polyamidfaser und erschweren damit den Tonausgleich. Erst nach Verwendung entsprechender Hilfsmittel, die ein Retarder-System bilden und den Nuancenausgleich stark begünstigen, lassen sich einwandfreie Resultate erreichen. In Lyogen BPN und Ekalin F stehen solche Hilfsmittel zur Verfügung, die, zusammen eingesetzt, durch Bildung eines Farbstoff/Hilfsmittel-Komplexes und dessen einwandfreie Dispergierung eine gleich starke Anfärbung der Polyurethan- und der Polyamidfaser im selben Bad zulassen. Durch Nachbehandlung der Färbungen mit Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein lassen sich sehr gute Naßechtheiten erreichen, die dem jeweiligen Verwendungszweck, Miederartikel, Badkleiderstoffe, Gesundheitsstrümpfe usw., gerecht werden.

L. DENYER (ICI) besprach in seinem ebenfalls mit Diapositiven illustrierten Vortrag das Färben von Spandex-Fasern mit Procinylfarbstoffen. Diese Dispersionsfarbstoffe, die an synthetische Polyamidfasern chemisch gebunden werden, ergeben einen guten Tonausgleich auf den Faserkomponenten von Polyurethan/Polyamid-Mischungen. Ist in solchen Mischartikeln der Spandex-Anteil verdeckt, so erhält man dieselbe Lichtechtheit wie auf reinen Polyamidfasern. Die Streifigkeiten elastischer Textilien werden mit Procinylfarbstoffen gut gedeckt.

In einem Kurzreferat berichtete anschließend R. AENISHÄNSLIN (Ciba Aktiengesellschaft, Basel) über ein noch sehr junges Mitglied der Reihe der Elastomerefasern, über 100% Baumwoll-Stretch-Artikel. Für die Herstellung solcher Textilien bieten sich mehrere Möglichkeiten, unter denen die der spannungslosen Mercerisation wohl die wichtigste darstellt. Eine geeignete Garn- und Gewebestruktur vorausgesetzt, vermögen Baumwollgewebe in 25- bis 30prozentiger Natronlauge in spannungslosem Zustand erheblich zu schrumpfen. Daraus resultiert eine reversible Elastizität, die durch Variation – freie Schrumpfung in der Kette oder im Schuß – zu Textilien mit Stretch-Eigenschaften in einer oder beiden Fadenrichtungen führt. Der Grad der Schrumpfung und damit der Stretch-Effekt selbst, werden durch mehrere Faktoren beeinflusst. So spielen die Garnstruktur, die Gewebekonstruktion, die Mercerisation und die Maschinen eine nicht unerhebliche Rolle. Die Gewebelastizität und Stretch-Reversibilität müssen, um sie so lange wie möglich zu erhalten, mit Hilfe eines Kunstharzes fixiert

werden. Danach besitzt das elastische Baumwollmaterial eine Anzahl positiver Eigenschaften, von denen der gute Griff, der angenehme Fall, die guten Trageigenschaften, die geringe elektrostatische Aufladung und der allgemein geringe Verschmutzungsgrad erwähnt seien.

Anstelle des vorgesehenen Filmes, der leider ausfallen mußte, sprach zum Abschluß L. G. NORDBACK (DuPont International, Genf) über «Core-Spinning» der Lycra-Elastomermaser.

«Core-Spinning» ist die interessanteste Entwicklung auf dem Lycra-Gebiet. Man versteht darunter das Umspinnen der Elastomermaser in gestrecktem Zustand, wobei die Lycra-Faser bis zu 70 bis 80% ihrer Gesamtdehnung gestreckt wird. Ihre Feinheit sowie die Art der Mantelfaser werden durch den Verwendungszweck des fertigen Produktes bestimmt, wobei berücksichtigt werden muß, daß der Elastomeranteil für die Elastizität, die Mantelfaser für das Aussehen des Artikels verantwortlich sind. Core-Spun-Garn besitzt höhere Kraft-Dehnungs-Eigenschaften als jedes andere elastische Garn. Da ein Thermofixieren der Lycra-Faser durchaus möglich ist, können auch Core-Spun-Artikel thermofixiert werden. Solche Garne zeigen einen größeren Garnkraft- und -dehnungsbereich als texturierte Garne. Core-Spun-Artikel haben sich bereits in der Konfektion von Sport-, Freizeit- und ähnlichen Textilien einführen können und werden sicherlich ein noch größeres Einsatzgebiet finden.

Die hier nur kurz beschriebenen Referate über die Ausrüstung von elastomeren Fasern werden in einer der nächsten Ausgaben des *SVF-Fachorgans* publiziert. Ba.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH

3. Dezember 1964

PD Dr. W. FUNKE (Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart), *Über die Strukturaufklärung vernetzter Makromoleküle*

Die dem Molekulargewicht linearer Makromoleküle entsprechende Größe bei vernetzten Makromolekülen ist das Netzkettenmolekulargewicht. Das Netzkettenmolekulargewicht oder andere damit in Beziehung stehende Größen für die Netzwerkdichte sind wesentliche Strukturmerkmale für vernetzte Makromoleküle.

Die Netzwerkdichte kann durch physikalische Methoden, wie Spannungs-Deformations-Messungen oder Gleichgewichtsquellung, ermittelt werden. Hierbei wird die effektive Netzwerkdichte bestimmt. Die Anwendung dieser Methoden ist im wesentlichen auf Netzwerke mit nur geringer Wechselwirkung zwischen den Ketten und geringer Netzwerkdichte beschränkt. Bei bekannter Molekulargewichtsverteilung der linearen makromolekularen Primärmoleküle kann die nach der Vernetzung vorliegende Netzwerkdichte auch durch eine Sol-Gel-Analyse bestimmt werden. Diese Methode eignet sich ebenfalls mehr für schwach vernetzte Systeme.

Eine weitere Möglichkeit, die Netzwerkdichte zu ermitteln, besteht in einer analytischen Bestimmung der Vernetzungseinheiten. Solche chemischen Methoden zur Ermittlung der chemischen Netzwerkdichte können im wesentlichen in zwei Klassen eingeteilt werden:

Wenn das Vernetzungsmittel keine Nebenreaktionen bewirkt oder sogar quantitativ Vernetzungsbrücken zwischen makromolekularen Primärmolekülen bildet, dann kann aus der verbrauchten bzw. eingesetzten Menge an Vernetzungsmittel die Netzwerkdichte berechnet werden. Werden zur Bildung des Netzwerkes quantitativ spaltbare und analytisch identifizierbare Vernetzungseinheiten verwendet, so kann durch eine definierte Aufspaltung der Vernetzungsbrücken und Analyse der zurückbleibenden linearen Polymermoleküle die Netzwerkdichte ermittelt werden.

Chemische Methoden sind im allgemeinen auf Netzwerke bestimmter chemischer Struktur beschränkt und liefern Werte für die Netzwerkdichte, die sich von den effektiven Werten der physikalischen Methoden meist unterscheiden. Dagegen bieten chemische Methoden den Vorteil, daß die für die chemische Struktur makromolekularer Netzwerke maßgebenden chemischen Vernetzungsbindungen direkt, meist sehr genau und ohne einschränkende Voraussetzungen bestimmt werden können. Hierdurch ist es möglich, die chemische Struktur von Netzwerken und ihre Beeinflussung durch verschiedene Bedingungen bei ihrer Bildung zu untersuchen. Diese Zusammenhänge wurden besonders ausführlich und an verschiedenen Stellen bei vernetzten Polyesterharzen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in folgendem zusammengefaßt. Abgesehen von extremen Zusammensetzungen der Polyesterharze bilden sich normalerweise während der Polymerisation keine merklichen Mengen an Homopolymerisaten aus einer der beiden Monomereinheiten. Die relative Reaktivität der Monomereinheiten bleibt bis zu relativ hohen Umsätzen konstant und stimmt mit den bei entsprechenden linearen Kopolymerisaten gefundenen Verhältnissen überein. Die chemische Struktur der Polyester hat auf die Reaktivität der ungesättigten Dicarbonsäureeinheiten keinen erheblichen Einfluß.

Gegen Ende der Kopolymerisationsreaktion sind die entstehenden Kopolymerketten styrolreicher und kürzer. Die Kopolymerketten sind relativ hochmolekular. Ihre Molekulargewichtsverteilung wird mit zunehmendem Styrolgehalt enger.

Der erreichbare Endumsatz an Monomereinheiten wird besonders durch die Radikalkonzentration zu Beginn der Reaktion beeinflusst. Durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen nach dem Gelpunkt kann der erreichbare Endumsatz nicht mehr beeinflusst werden. Es wird daher angenommen, daß das im Bereich des Gelpunktes gebildete Primärnetzwerk die Netzwerkstruktur mitbestimmt.

Es bestehen Anhaltspunkte dafür, daß vernetzte Polyesterharze keine homogene Vernetzungsdichte besitzen. Unter bestimmten Bedingungen entstehen bei der Polymerisation von Polyesterharzen auch Popcorn-Polymerisate. Die Zusammensetzung solcher Polymerisate wurde analytisch bestimmt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß solche inhomogenen Polymerisate bei Polyesterharzen durch Behinderung der segmentalen Diffusion von am Netzwerk gebundenen, aber noch nicht polymerisierten Polyesterdoppelbindung zu den wachsenden Kettenenden der Makroradikale verursacht werden.

Autoreferat

Photographisches Kolloquium

Sitzung vom 17. Dezember 1964

Dr. R. MATEJEC (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Neue Gesichtspunkte zum photographischen Prozeß**

Nach einer Beschreibung und Abgrenzung des thermodynamisch stabilen Zustandsbereiches von AgBr werden die elektrischen Teilleitfähigkeiten und die Konzentrationen der Ladungsträger in Abhängigkeit von den thermodynamischen Zustandsvariablen [Silberaktivität (a_{Ag}); Brompartialdruck (p_{Br_2}); elektrochemisches Potential ($E_{\text{Redox}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$) einer mit dem AgBr im Gleichgewicht stehenden Lösungsphase] diskutiert. Zustandsdaten für die Äquivalenzbedingung und für die beiden Grenzzustände der thermodynamischen AgBr-Stabilität (Sättigung des AgBr an Silber; Sättigung des AgBr an Brom) werden hergeleitet.

* Ausführlicher in *Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa-Gevaert AG, Leverkusen-München*, Band IV (1964), Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg: R. MATEJEC, S. 1; R. MATEJEC und E. MOISAR, S. 157.

Die elektrochemische und die photochemische Überführung des AgBr in Silber wird unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet:

An «Keimbildungszentren» (z.B. an strukturellen Fehlstellen, Subkeimen, Reifkeimen, latenten Bildkeimen usw.) setzt sowohl die elektrochemische als auch die photochemische Silberabscheidung ein, sobald die «Sättigungskonzentration» des Silbers im AgBr überschritten wird (Keimwachstum).

Zur «spontanen» Silberausscheidung über eine «spontane Silberkeimbildung» kommt es dagegen erst, wenn eine kritische Silberübersättigungsgrenze überschritten wird (kritisches elektrochemisches Potential; kritische Lichtintensität).

Die Gleichgewichtskonzentration der Defektelektronen wird im AgBr gleichfalls durch die thermodynamischen Zustandsbedingungen gesteuert. Es wird gezeigt, daß die Kinetik der Oxydation von latenten Innenbildkeimen quantitativ durch die Kinetik der Defektelektronendiffusion geregelt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß man durch Umhüllung der Halogensilberkörper mit Halogensilber nach der Belichtung auch die latenten Außenbildkeime in das Korninnere hineinverlagern kann. Aus den an solchen Emulsionskörnern dann durch verschiedene Redoxbehandlung experimentell erhaltenen Keimabbaukurven läßt sich die Keimgrößenverteilung des latenten Innen- und Außenkeimbildes ermitteln. *Autoreferat*

Economie Wirtschaft Economia

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Oktober 1964, kumulativ für Januar bis Oktober 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Oktober 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Okt. 1964	Oktober 1963	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Okt. 1963
Maschinen und Apparate	246 620	21,8	2 123 322	223 773	22,0	1 991 585
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	54 803	4,8	520 296	52 265	5,1	482 926
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	45 807	4,0	395 869	40 727	4,0	354 251
Diverse Fahrzeuge	5 011	0,5	49 814	4 513	0,4	44 821
Diverse Metalle	61 465	5,4	515 240	53 365	5,3	424 974
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	46 625	4,1	309 233	43 479	4,3	308 911
Uhren	185 518	16,4	1 299 144	159 203	15,7	1 187 697
Chemische Erzeugnisse	216 906	19,2	1 905 909	189 285	18,6	1 660 625
Textilien*	115 212	10,2	1 011 607	105 978	10,4	936 843
Erzeugnisse übriger Industrien	154 041	13,6	1 208 830	144 457	14,2	1 074 482
Total	1 132 008	100,0	9 339 264	1 017 045	100,0	8 467 115

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:
* Ohne Position 5910.01

+ 11,3%

+ 10,3%

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Oktober 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Okt. 1964	Oktober 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Okt. 1963
Maschinen und Apparate	143 695	10,5	1 446 115	144 572	11,4	1 375 902
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	69 082	5,1	561 513	56 704	4,5	466 951
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	23 890	1,8	224 137	22 259	1,7	195 140
Diverse Fahrzeuge	97 354	7,1	1 236 659	85 315	6,7	1 121 246
Diverse Metalle	172 838	12,7	1 461 839	158 026	12,4	1 360 004
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	66 180	4,9	390 256	39 954	3,1	353 701
Uhren	5 796	0,4	48 330	4 705	0,4	38 536
Chemische Erzeugnisse	142 344	10,4	1 286 287	124 804	9,8	1 084 340
Textilien*	130 012	9,5	1 251 200	130 756	10,3	1 095 569
Erzeugnisse übriger Industrien	513 813	37,6	4 995 595	506 325	39,7	4 495 258
Total	1 365 004	100,0	12 901 931	1 273 420	100,0	11 586 647

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:
* Ohne Position 5910.01

+ 7,2%

+ 11,3%

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1964, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1964	Total Jan.-Okt. 1964	Oktober 1963	Total Jan.-Okt. 1963	Oktober 1964	Total Jan.-Okt. 1964	Oktober 1963	Total Jan.-Okt. 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3427	30621	3176	24354	14402	132157	12710	117415
Organische chemische Erzeugnisse	29	68344	569546	58058	509309	44533	397916	35928	311033
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	53314	414975	43244	360405	8294	69125	6301	59614
Düngemittel	31a	235	3212	326	2224	2900	38884	3208	37582
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte und Tinten	32	53171	512213	48722	431292	13338	104908	9168	70522
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	8399	77924	8076	66364	5062	46143	5742	42052
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	5112	45370	4687	41935	3571	32372	3255	27473
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	745	6655	743	7093	1171	12022	1266	11388
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	341	2081	113	1425	535	3727	368	3095
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	9	119	50	198	322	4041	373	3082
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8848	105369	7475	89716	8380	68743	7004	55802
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	10932	100536	10947	92634	22355	206290	21092	184976
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	4029	37288	3668	33676	17481	169959	18389	160306
Total		216906	1905909	189285	1660625	142344	1286287	124804	1084340

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 14,6 % + 14,8 %

+ 14,1 % + 18,6 %

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.

Angola

Einfuhrlicenzen werden in Angola nur noch an Importeure abgegeben, die bei der Junta do Comercio Exterior eingetragen sind. Die Importeure müssen inskünftig bei dieser Behörde ein Vorausdepot in Höhe von 30% des Wertes der einzuführenden Ware hinterlegen. Geschäfte, die auf der Basis von Bankkrediten und Bankwechseln abgeschlossen werden, sind von diesem Depot befreit.

Uruguay

Wie die Staatsbank in einem Zirkular mitteilt, werden seit dem 9. November 1964 Deviseneindeckungen und Kurssicherungen zum Kurs von 16.40 Peso pro US-\$ nur noch für recargofreie Waren vorgenommen. Einfuhrerklärungen, die bis zum 6. November 1964 registriert wurden, waren von dieser Maßnahme nicht betroffen. Nachdem nun die Zentralbank am 24. November 1964 den von ihr kontrollierten Kurs auf 18.20/18.40 Peso pro US-\$ heraufgesetzt hat - was einer Abwertung der Landeswährung gleichkommt -, ist am 25. November 1964 eine Erhöhung der Recargos verfügt worden. Je nach Art der Ware sind nunmehr folgende Recargos zu zahlen: 30% (bisher 20%), 90% (60%), 150% (100%), 225% (150%) und 300% (unverändert).

Chile

Gemäß den Zirkularen Nrn. 441 und 442 vom 13. November 1964 sind die Einfuhrdepots nicht mehr in US-\$-Pagares oder US-\$-Bonos, sondern in Escudos zu erstellen, und zwar in der Höhe des für die betreffende Ware geltenden Prozentsatzes des Impuesto Adicional. Für Waren, die mit einem Recargo von 150% und mehr belastet sind, ist zudem ein Depot von 200% zu hinterlegen. Recargos und Depots werden wie bisher vom cif-Wert der Einfuhren berechnet.

Paraguay

Gemäß der am 29. September 1964 veröffentlichten Verordnung Nr. 374 werden in Paraguay nunmehr Einfuhren mit einem zusätzlichen Aufschlag von 4% vom cif-Wert belastet.

Niger

Die bei der Einfuhr zu entrichtende Pauschalsteuer ist für das Jahr 1965 von 22% auf 25% erhöht worden. Waren, die bisher zu einem Vorzugssatz von 5% importiert werden konnten, sind künftig mit 10% belastet.

Iran

Gemäß einer Vorschrift der Zentralbank dürfen Einfuhren von Drogen und pharmazeutischen Produkten inskünftig nur noch gegen Akkreditiv erfolgen.

Kenia

Laut einer Verordnung des Handels- und Industrieministers sind in Zukunft bei der Einfuhr einer Reihe von Waren Einfuhrlicenzen notwendig. Bei den industriellen Erzeugnissen fallen unter diese Vorschrift u.a. Farben und Düngemittel. Mit dieser Maßnahme soll die einheimische Industrie geschützt werden.

Australien

Ab 1. Mai 1965 dürfen Rezepte für Medikamente, die unter dem Pharmaceutical Benefit Scheme in den Handel kommen, nicht mehr auf Tee- oder Eßlöffel lauten. Vom genannten Zeitpunkt ab sollen ärztliche Rezepte nurmehr in Millimeter für flüssige und in Milligramm für feste Arzneien verschrieben werden. Dies bedingt eine Änderung der Verpackungen. Rund 90% aller Arzneien, die auf der freien Medikamentenliste figurieren, gehen fertig verpackt an die Detailhändler.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionsi

Physical Organic Chemistry. Von K.B. WIBERG. VI + 591 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York/London/Sydney 1964. Gebunden 80s. – Es gibt bereits zwei Bücher unter dem Titel *Physical Organic Chemistry*: einerseits das klassische Pionierwerk der physikalisch-chemischen Grundlagen organischer Reaktionen von HAMMETT aus dem Jahre 1940, andererseits das in den fünfziger Jahren erstmals veröffentlichte Buch von J. HINE. Zu diesen beiden Werken gesellt sich nun das Buch von K.B. WIBERG, der sich durch eine Reihe von Arbeiten über Reaktionsmechanismen und Anwendung physikalischer Methoden in der organischen Chemie, insbesondere der Kernresonanz, einen bekannten Namen gemacht hat. Trotz des gleichen Titels ist das Buch in wesentlichen Punkten anders aufgebaut als die Werke von HAMMETT und HINE. WIBERG betont die quantentheoretischen Grundlagen wesentlich mehr und verzichtet auf eine systematische Besprechung organischer Reaktionsmechanismen: Das Buch ist in vier Teile eingeteilt: Bindungen und Spektren; Gleichgewichte; Kinetik; Anhang. Der erste Teil, der sich im wesentlichen mit der MO-Theorie befaßt, ist der umfangreichste. Auch im zweiten Teil spielen die theoretischen Grundlagen der Gleichgewichte (z.B. Energiebetrachtungen) eine dominierende Rolle. Ebenso wird im Kapitel Kinetik der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten ein verhältnismäßig breiter Raum eingeräumt. Das Buch stellt deshalb eine sehr willkommene Bereicherung der Literatur über physikalisch-organische Chemie dar, weil sich der Gesichtspunkt von andern, mehr mechanistischen Darstellungen wesentlich unterscheidet. Es wird insbesondere Chemikern, die sich mit Reaktionsmechanismen befassen, wertvolle Hinweise auf die theoretischen Grundlagen ihrer eigenen Arbeiten geben können. Es sollte deshalb in keiner Forschungsbibliothek eines mechanistisch interessierten Organikers fehlen.

H. Zollinger

Revolution im Unsichtbaren. Von FRIEDRICH SIEBURG. 130 Seiten, 72 Farbseiten. Econ-Verlag, Düsseldorf/Wien 1963. Leinen DM 36,-. – Zum 100jährigen Bestehen der Farbenfabriken Bayer AG in Leverkusen erschien dieser in Gestaltung und Inhalt vorzügliche Text-Bild-Band. Drei voneinander ganz verschiedene Teile fügen sich zu einem harmonischen Ganzen. – Zuerst zeigt uns der Autor in Form einer Erzählung, wie es zu der Revolution im Unsichtbaren kam, die gleichzeitig mit der großen Revolution um 1800 begann, und wie diese eine Reise um den ganzen Erdball antrat. In Politik, Kunst und Literatur wird die große Revolution sichtbar; Parolen und Programme fehlen der anderen, unsichtbaren Revolution und dennoch gelingt es ihr besser als jeder politischen Bewegung, die Hauptziele der sichtbaren Revolution zu verwirklichen: Befreiung von Hunger, Krankheit und Seuchen, Befreiung von Unwissenheit und Armut. Namen großer Männer wie LAVOISIER, PRIESTLEY, SCHEELE, WATT, CARTWRIGHT und anderer stehen am Anfang dieser Revolution, die auch in unseren Tagen unentwegt weiterschreitet. Unser Schicksal wird letztlich davon abhängen, ob die Entwicklung der moralischen Kräfte der immer größeren Verantwortung, die uns die gesteigerte Beherrschung der Naturkräfte aufbürdet, standzuhalten vermag. – Im zweiten Teil begleiten wir die Kamera auf einem Rundgang durch den Betrieb. Über 50 ganz- und doppelseitige meisterhafte Farbaufnahmen verstehen es, uns Wesen und Atmosphäre eines chemischen Großunternehmens näherzubringen. Hier Farbstoffkristalle in bizarren Formen, dort ein Stilleben leuchtender Farbpasten; ein paar Schritte weiter erhascht die Kamera die

zierlichen Formen einer Vakuumpräzisionswaage, dann das Gesicht einer Laborantin, die mit gespannter Aufmerksamkeit einen Versuch überwacht. Die beschwörende Gebärde eines Arbeiters, die das Entladen eines Rheinkahns lenkt, die ebenmäßige strenge Form des hochragenden Bürohauses, Glaskolben und Bunsenbrenner – unverkennbare Utensilien des Chemielaboratoriums, ein Monument aus Mammutrohren – eine Schwefelsäureanlage, diese und viele andere eindruckliche Bilder fügen sich zu einer großartigen Impression eines chemischen Unternehmens. – Der letzte Teil endlich führt uns durch die Geschichte der Farbenfabriken Bayer AG. Am 1. August 1863 wurde die Firma durch FRIEDRICH BAYER und J. FRIEDRICH WESKOTT gegründet. Anilinfarbstoffe waren ihre ersten Erzeugnisse. Am Ende des ersten Jahres besteht die Belegschaft aus zwölf Arbeitern, einem kaufmännischen Kommis und einem Lehrling. In rascher Folge vergrößert sich der Betrieb, neue Produktionszweige werden angegliedert (Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Chemikalien, Fotografie, Synthese-Kautschuk, Kunststoffe usw.). Trotz der Rückschläge durch zwei Weltkriege weitet sich das Unternehmen stetig aus; heute umfaßt das Verkaufsprogramm etwa 8500 Produkte, und die Belegschaft ist auf 61 500 Personen angestiegen. Zahlreiche, zum Teil historisch aufschlußreiche Aufnahmen schmücken diese Chronik.

R. Louis

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 132s. – Das Buch beginnt mit einem kurzen historischen Überblick der Vitaminologie und einer tabellarischen Rekapitulation der Nomenklatur und Wirkung der einzelnen Vitamine. Unsere heutigen Kenntnisse der einzelnen Faktoren erfahren dann ausführliche Darstellungen. Sie betreffen Isolierung, Strukturaufklärung, Synthese, Reaktionen, Rolle im Stoffwechsel, Biosynthese und Bedeutung für Ernährung und Therapie bei Mensch und Tier. Die Literaturhinweise beschränken sich hauptsächlich auf amerikanische Arbeiten. Die Publikation bedeutet einen Beitrag mehr in der Reihe der zahlreichen Vitaminbücher und wird sicher vielen als Übersicht nützlich sein.

K. Bernhard

Manipulations de chimie physique. Par J.M. WILSON, R.J. NEWCOMBE, A.R. DENARO et R.M. RICKETT. Collection enseignement de la chimie. XII + 323 pages. Gauthier-Villars, Paris 1964. Broché 48 F. – Cet ouvrage est destiné avant tout aux étudiants poursuivant des études de chimie, mais il pourra servir de guide précieux aux assistants et chefs des travaux pratiques de chimie physique auxquels incombe la tâche délicate du choix de manipulations que ceux-ci doivent proposer aux jeunes expérimentateurs. – Chaque manipulation (il y en a 102) est décrite de la manière suivante: un court exposé théorique du sujet traité, la description de l'appareillage et les produits utilisés et enfin la méthode d'exécution de la manipulation. – L'ensemble de ces manipulations est groupé en trois grandes parties liées organiquement entre elles. – La Première Partie présente les expériences simples dont certaines sont déjà devenues très classiques. C'est p.ex. le cas des méthodes de déterminations des poids moléculaires (cryoscopie, ébullioscopie); la mesure de densité, de viscosité, d'indice de réfraction, du pouvoir rotatoire spécifique; l'effet thermique lors des transformations physico-chimiques (calorimétrie); l'étude des équilibres chimiques, en milieu homogène, et

physico-chimiques (application à la distillation); enfin toute une série de manipulations illustrant bien les propriétés des solutions des électrolytes (électrochimie). – *La Deuxième Partie* fait appel à des connaissances plus poussées aussi bien dans le domaine théorique que pratique expérimental. Les sujets qui sont traités dans cette partie forment une suite naturelle aux manipulations exposées dans la première partie de ce livre, mais il faut surtout signaler l'existence d'exercices pratiques dont l'intérêt principal est d'initier les élèves aux diverses méthodes de la détermination de la structure moléculaire (moment de dipôle, spectres d'absorption UV et IR etc...). – *La Troisième Partie* est conçue d'une manière très originale et pédagogique. Les auteurs de ce livre proposent aux expérimentateurs divers sujets à traiter, notamment en thermodynamique des solutions, mais cette fois-ci les exercices proposés sont formulés de telle façon que l'élève doit faire preuve d'esprit inventif et savoir organiser une petite recherche. C'est donc bien un travail fécond et stimulant. – Nous pensons que tous les usagers de cet ouvrage, écrit clairement en langue française et où tout l'essentiel est dit en peu de mots, trouveront dans ce livre une aide précieuse pour mieux assimiler cette connaissance de base de tout enseignement sérieux de chimie qu'est la chimie-physique.

D. Janjic

Water and Solute-Water Interactions. Von J.L. KAVANAU. 101 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 5.50. – Für das tiefere Verständnis biochemischer Reaktionen, ja aller Reaktionen in Lösung ist die Kenntnis der Struktur des Lösungsmittels und der Lösung unerlässlich. Wir sind auf diesem Gebiet allerdings noch weit entfernt von einer wohl fundierten und zweckmäßigen Theorie. Der Verfasser macht sich verdient, indem er verschiedene Hypothesen der Struktur des Wassers, wäßriger Elektrolytlösungen und Nichtelektrolytlösungen sowie der Protonenüberführung einander objektiv gegenüberstellt. Der Student wird dieses Buch begrüßen, vor allem, weil es anschaulich und flüssig geschrieben ist, aber auch, weil es nicht zu sehr ins Detail geht. Die Beschreibung ist rein qualitativ. Der Autor verzichtet auf die Wiedergabe jeglicher Formel oder Gleichung. Der Fachmann, der ja ein Buch nicht liest, sondern durchschnüffelt, wird eine klare Gliederung vermissen. Er würde auch gerne eine ausführlichere Darstellung sehen, die allerdings den Umfang des Buches vervielfachen und seiner Zweckbestimmung entfremden würde, ist es doch als Einteilung zu KAVANAUS Büchern über Struktur und Funktion biologischer Membranen gedacht.

R. Hübeline

Principles of Solidification. Von B. CHALMERS. XVI + 319 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 98 s. – Das Buch von Professor CHALMERS ist eine umfassende Darstellung der Erstarrungsvorgänge in Reinetallen und Legierungen. Der Verfasser ist besonders berufen, dieses Buch zu schreiben, da er selbst erfolgreicher Forscher auf diesem Gebiet ist. Unser Verständnis für diese Vorgänge ist noch unvollständig. Viele Probleme werden aufgezeigt, sind aber noch nicht gelöst. – Einleitend werden physikalische und metallurgische Grundprinzipien kurz dargelegt. Die Erstarrungsvorgänge werden sowohl vom atomistischen wie auch vom mikroskopisch-strukturellen Blickpunkt aus eingehend behandelt. Der Erstarrung von mehrphasigen Legierungen ist ein besonderes Kapitel gewidmet, wobei auch das System Metall-Gas kurz behandelt wird. Abschließend werden technische Fragen bezüglich Gußstruktur, Gießverfahren sowie Betrachtungen über Wärmefluß diskutiert. Der Anhang enthält wertvolle Angaben über das Züchten von orientierten und perfekten Fin- und Bikristallen aus der Schmelze.

P. Urech und H. Bichsel

Pyridine and Its Derivatives. Von E. KLINGSBERG. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 14, Part 4. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. – Beinahe zwei Jahre nach dem dritten Pyridin-Band liegt nun der vierte und letzte zur Besprechung vor. Die von A. WEISSBERGER herausgegebene Serie «The Chemistry of Heterocyclic Compounds» ist derart gut eingeführt, daß wir uns mit einer kurzen Inhaltsangabe begnügen können: Kapitel XIII, Pyridinalkohole, wurde von E.V. BROWN (University of Kentucky) verfaßt. Es sind erstaunlich viele Darstellungsmethoden beschrieben, nebst 70 guten Tabellen und 16 Seiten Literatur. – Für Kapitel XIV, Pyridinaldehyde und Ketone, zeichnet R.H. MIZZONI (Ciba Summit) verantwortlich. Auch bei diesem Kapitel ein 150seitiges Tabellenmaterial, wobei sich von einem gewissen Umfang der Tabellen an die Frage stellt, wie eine gesuchte Verbindung aufzufinden wäre. Ein Hinweis auf den Aufbau wäre in

solchen Fällen äußerst wertvoll. – Kapitel XV: H.L. YALE (Squibb, New Brunswick), enthält Schwefel und Selenderivate des Pyridins, auch hier belegt mit reichem Tabellenmaterial. Schließlich bringt ein naturgemäß kleines Kapitel Arsen-, Antimon- und Phosphorverbindungen des Pyridins ebenfalls von YALE, gefolgt von den kumulativen Inhaltsverzeichnissen aller vier Pyridin-Bände.

A. Marxer

An Introduction to Crystal Chemistry. Von R.C. EVANS. Second Edition. XII + 410 Seiten. Cambridge University Press, London 1964. Gebunden 52s. 6d. – Das Erscheinen einer zweiten Auflage dieses bekannten Lehrbuches ist sehr zu begrüßen. Der Umfang ist von 11 auf 14 Kapitel vergrößert worden; sie seien hier angegeben, um einen Begriff des Stoffumfanges zu geben: Part I, General principles of crystal architecture: introduction, interatomic binding forces and atomic structure, the ionic bond and ionic structures, the covalent bond and some covalent structures, the metallic bond and the structures of some metallic elements, the van der Waals bond; Part II, Systematic crystal chemistry: the elements, the structures of some simple compounds, some structural principles, structures containing complex ions I, II, the structures of some compounds containing hydrogen, alloy systems, organic structures. – Als Einführung in das Gebiet der Kristallchemie für Studenten ist das Buch ausgezeichnet geeignet; die Beispiele sind sorgfältig ausgesucht und gut illustriert. Druck und Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

W. Nowacki

Autohesion and Adhesion of High Polymers. Von S.S. VOYTUSKII. Polymer Reviews, Vol. 4. XIV + 272 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 115 s. – Autohäsion und Adhäsion von Hochpolymeren besitzen eine große technische Bedeutung. Die Phänomene sind aber nicht völlig aufgeklärt. S.S. VOYTUSKII versucht nun erstmals, die Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt in einem Buch zu beschreiben: der Diffusionstheorie der Autohäsion. Es ist ein Buch, das die Phänomene beschreibt, darin liegt seine Stärke und seine Schwäche. Seine Stärke, weil es im Gegensatz zu vielen heute erscheinenden Monographien die Beobachtungen in aller Breite wiedergibt, seine Schwäche, weil die dem Buch zugrunde liegende Arbeitshypothese kaum über qualitative Aussagen hinauskommt und zudem möglichst viel Phänomene erklären soll (es geht z.B. sicher zu weit, wenn die Wirkungsweise der sogenannten aktiven Füller allein auf Adhäsion zurückgeführt wird). Das Buch erfüllt somit genau die Wünsche der Herausgeber, die in der Reihe der «Polymer Reviews» sich entwickelnde, noch nicht abgeschlossene Gebiete darstellen wollen und die Autoren geradezu zur Spekulation ermuntern. Mit diesem, der Zielsetzung der Reihe entsprechenden Vorbehalt muß auch diese Monographie gelesen werden. Die einzelnen Kapitel werden dann dem Leser sicher viel Anregungen bringen. Besprochen werden die Einflüsse der Umwelt und der Testbedingungen (Kontaktdauer, Druck, Temperatur, Schichtdicke), der Eigenschaften der Polymeren (Molekulargewicht, Molekülform, Konstitution, Kristallinität, Viskosität), von Zusätzen und der Oberflächenstrukturen und deren Veränderung. Verschiedene andere Theorien der Adhäsion werden kurz gestreift. Ein eigenes Kapitel befaßt sich mit der Klebrigkeit und der Spinnbarkeit von Polymerlösungen. Das in dem Buch gesammelte Material wird allen, die sich mit den Erscheinungen der Autohäsion und Adhäsion befassen, viele Hinweise bringen.

H.-G. Elias

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der Spurenanalyse. Von O.G. KOCH und G.A. KOCH. XVI + 1232 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 226,-.

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von W. FOERST. 15. Band: Saccharin bis Silicone. Dritte, völlig neugestaltete Auflage. XII + 794 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1964. Gebunden DM 182,-.

Introduction to the Atomic Nucleus. Von J.G. CUNINGHAME. XII + 220 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1964. Gebunden DM 28,-.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1: *Ablative Polymers to Amino Acids.* Herausgegeben von H.F. MARK, N.G. GAYLORD und N.M. BIKALES. XVIII + 893 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden £ 18.15.0.

- Allgemeine und physikalische Chemie.* Von W. SCHULZE. 1. Teil. Sechste, verbesserte Auflage. Sammlung Götschen, Band 71. 139 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Broschiert DM 3,60.
- Biochemisches Taschenbuch.* Herausgegeben von H. M. RAUEN. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage in zwei Teilen. 1. Teil: XII + 1060 Seiten. 2. Teil: VIII + 1084 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden, beide Teile zusammen DM 156,-.
- Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 2. Von E. CLAR. LVIII + 487 Seiten. Academic Press, London/New York, und Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 78,40.
- Advances in Cancer Research*, Vol. 8. Von A. HADDOW und S. WEINHOUSE. VIII + 482 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 17,00.
- The Structure and Properties of Biomolecules and Biological Systems.* Von J. DUCHESNE. *Advances in Chemical Physics*, Vol. VII. XII + 754 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London/New York/Sydney 1964. Gebunden 188 s.
- Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTTMER)*, Vol. 4: *Calcium Compounds to Chloramphenicol*. Zweite, überarbeitete Auflage. XIV + 937 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 338 s.
- Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes.* Von R. M. ADAMS. XXIV + 765 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 207 s.
- The Systematic Identification of Organic Compounds. A Laboratory Manual.* Von R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN. 5. Auflage. X + 458 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 59 s.
- Chemisches Rechnen für Laboranten.* Von W. HUBER. Fünfte, vollständig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. VIII + 133 Seiten. Verlag Helbing & Lichtenhahn, Basel/Stuttgart 1964. Gebunden Fr. 9,50.
- The Behaviour of the Materials under High Pressures III.* Von P. SAVIĆ und R. KAŠANIN. Serbian Academy of Sciences and Arts, Monographs Vol. CCCLXXVIII. Section for Natural Sciences and Mathematics No. 34. 64 Seiten. Naučno delo, Belgrad 1964. Broschiert.
- Praxis der Abwasserreinigung.* Von W. HUSMANN. Zweite, neu bearbeitete Auflage. VIII + 191 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York 1964. Gebunden DM 23,50.
- The Solubility of Nonelectrolytes.* Von J. H. HILDEBRAND und R. L. SCOTT. XIV + 488 Seiten. Dover Publications, New York. Broschiert \$ 2,50.
- Structure of Molecules and the Chemical Bond.* Von Y. K. SYRKIN und M. E. DYATKINA. X + 509 Seiten. Dover Publications, New York. Broschiert \$ 2,75.
- Electronic Processes in Ionic Crystals.* Von N. F. MOTT und R. W. GURNEY. Second Edition. XII + 275 Seiten. Dover Publications, New York. Broschiert \$ 2,00.
- Klinische Chemie. Theorie und Praxis.* Von R. RICHTERICH. XII + 416 Seiten. Verlag Karger, Basel/New York 1965. Gebunden Fr. 69,-.
- Die Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff.* Von R. SCHÖLLNER. Wissenschaftliche Taschenbücher, Band 23. 195 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1964. Broschiert DM 12,50.
- Elementares Praktikum der Physikalischen Chemie.* Ein leicht faßliches Praktikum der Physikalischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der modernen Praxis. Von TH. SKULIKIDIS. VIII + 258 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Gebunden DM 38,50.
- Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, Vol. 7. Von R. T. HOLMAN. XII + 308 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 80 s.
- Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 1. Herausgegeben von M. GRAYSON und E. J. GRIFFITH. VIII + 262 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 90 s.
- Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods.* Von N. D. CHERONIS und T. S. MA. XXVI + 696 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 188 s.
- Physikalische Chemie.* Ein Vorlesungskurs. Von K. SCHÄFER. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. XII + 432 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 36,00.
- Stability Constants of Metal-Ion Complexes.* Von L. G. SILLEN und A. E. MARTELL. Second Edition. XVIII + 754 Seiten. Special Publication No. 17. The Chemical Society, London 1964. Gebunden £ 8.
- Equilibrium Thermodynamics.* Von J. COULL und E. B. STUART. XIV + 483 Seiten. Verlag John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 75 s.
- Proceedings of the 8th International Conference on Coordination Chemistry, Vienna 1964.* Herausgegeben von V. GUTMANN. XV + 449 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1964. Steif geheftet Fr. 67,30.
- Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 2, Part II. Herausgegeben von H. STEPHAN und T. STEPHAN. 1108 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden £ 12, 10 s.
- Das Kalium und die Qualität landwirtschaftlicher Produkte.* Bericht über das 2. Regional-Kolloquium des Internationalen Kali-Institutes in Murten 1964. 208 Seiten. Verlag Internationales Kali-Institut, Bern 1964. Broschiert.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronblau B-E*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine neutrale Blaumarke – insbesondere für das Ausziehverfahren –, bedeutend grünstichiger als Cibacronblau 2R-A. Der neue Farbstoff dient zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefasern in allen Verarbeitungsstadien; folgende Eigenschaften charakterisieren ihn: hohe Substantivität; hoher Fixiergrad; sehr gute Löslichkeit; hohe Ausgiebigkeit; sehr gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität; keine Reduktionsempfindlichkeit.

Cibacron B-E weist eine sehr gute Lichtechtheit sowie eine gute Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit auf. Das Produkt ist trockenreinigungs- und trubenizingecht. Für die PVC-Beschichtung und die Kunstharzappretur ist Cibacronblau B-E geeignet.

® *Cibacronmarineblau R-E*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine weitere Ergänzung des Cibacron-Auszieh-(E)-Sortiments. Die neue, blumige Marineblaumarke dient zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen in allen Verarbeitungsstadien. Cibacronmarineblau R-E läßt sich wie folgt charakterisieren: sehr gute Ausgiebigkeit; hoher Fixiergrad; hohe Substantivität; gute Löslichkeit; bis in mittleren Farbtiefen weiß ätzbar; sehr gute Faser-Farb-

stoff-Bindungsstabilität. Neben der sehr guten Lichtechtheit besitzt Cibacronmarineblau R-E eine gute Chlor-, Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit. Für PVC-Beschichtungen und Kunstharzappreturen ist das Produkt geeignet. Cibacronmarineblau R-E ist trockenreinigungs- und trubenizingecht.

® *Cibacrontürkisblau 2G-E*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine weitere Ergänzung des Cibacron-E-Ausziehsortiments. Cibacrontürkisblau 2G-E – ein Farbstoff der Kupferphthalocyanin-Reihe – ist eine ausgiebige, reine, etwas grünstichige Türkisblaumarke mit spezieller Eignung für das Ausziehverfahren auf Cellulosefasern. Speziell für die Apparatfärberei empfohlen, da gute Durchfärbung und Egalität. *Foulevardverfahren:* Im Verhalten ähnlich wie Cibacrontürkisblau G-E. *Eigenschaften:* Sehr gut aufbauend, sehr ausgiebig, sehr gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, nicht reduktionsempfindlich, mäßige Auswaschbarkeit. *Echtheiten:* Gute Lichtechtheit, den bisherigen Türkisblaumarken entsprechende Naßechtheiten, trockenreinigungsecht, für PVC-Beschichtung und Gummierungszwecke geeignet.

® Registrierte Marke.

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

I. Zusätze zur Endgruppenbestimmung Weichmacherprobleme

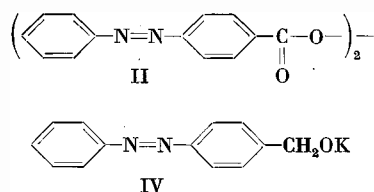
Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Strukturaufklärung synthetischer makromolekularer Stoffe*

Von H. KÄMMERER

Institut für Organische Chemie, Universität Mainz

Zusammenfassung

Einleitend werden die Reaktionen aufgeführt, mit denen man während oder nach der Polyreaktion Fremdgruppen in Polymere einbauen kann. Sollen diese Fremdgruppen zur Aufklärung des Polyreaktionsmechanismus oder der Polymerstruktur dienen, so müssen sie so genau wie möglich quantitativ zu bestimmen sein. Enthalten z.B. in Polystyrolen kovalent eingebaute Katalysatorreste Halogen, so ist dieses und damit die Fremdgruppe durch Elementaranalyse bestimmbar. Weitaus genauer analysierbar sind Fremdgruppen, wenn sie radioaktive Isotope enthalten. Es wird gezeigt, daß man über II bei der radikalischen Polymerisation von Styrol und über IV bei der ionischen Polymerisation von Äthylenoxid eingeführte Gruppen



mindestens mit der selben Genauigkeit wie radioaktiv isotop gekennzeichnete Gruppen bequem und sicher analysieren kann. An Polystyrolen läßt sich unter gewissen Voraussetzungen das Mindestmolekulargewicht ($\bar{M}'_n$) bzw. das Zahlenmittel des Molekulargewichtes

($\bar{M}_n$) über colorimetrisch bestimmte Endgruppen ermitteln. Die erhaltenen $\bar{M}_n$ -Werte stimmen innerhalb der Bestimmungsfehler mit osmotisch gemessenen überein. Colorimetrisch bestimmbar Gruppen ermöglichen die Untersuchung der Verzweigung eines Polymeren, gezeigt an Polystyrolen, und sind geeignet, leicht und genau Übertragungs- und Vernetzungsreaktionen sowie Kopolymerisationen zu verfolgen.

1. Einleitung: Die Einführung fremder Strukturgruppen in Polymere

Es ist bekannt, daß die Entstehung, Struktur und Reaktion makromolekularer Stoffe schwierig zu untersuchen sind. Eine der wenigen hierfür verfügbaren chemischen Methoden ist die Umsetzung der Endgruppen im Polymeren. So hat z.B. H. STAUDINGER¹ die endständigen Hydroxygruppen in Polyäthylenoxiden mit Acetanhydrid umgesetzt, um aus dem Acetylgehalt das Molekulargewicht zu erhalten. Man kann das Molekulargewicht hydroxygruppenhaltiger Oligourethane bestimmen, indem man sie mit 4-Benzolazo-phenylisocyanat reagieren läßt und die gesuchte Größe colorimetrisch ermittelt². S. R. PALIT erfaßte die Endgruppen in makromolekularen Stoffen durch geeignete Farbreaktionen³.

¹ H. STAUDINGER und H. LOHMANN, in H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, S. 298, Verlag Springer, Berlin 1932; ein neueres Beispiel: G. MÜH, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 64.

² H. SUTTER, Dissertation, Mainz 1958.

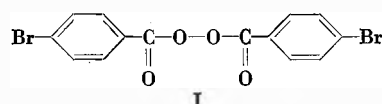
³ S. R. PALIT, *Makromol. Chem.* 36 (1960) 89; S. R. PALIT und P. GHOSH, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 1225; S. R. PALIT und M. K. SAHA, ebenda 58 (1962) 1233; S. R. PALIT und A. R. MUKHERJEE, ebenda 58 (1962) 1243.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Nach einem Referat sind endständige Säuregruppen in Vinylpolymeren mit chromophoren Verbindungen derart umsetzbar, daß das Zahlenmittel des Molekulargewichtes ($\bar{M}_n$) colorimetrisch nach einer neuen Methode erhältlich ist⁴. In lebende Polymere kann man gezielt und auf vielfältige Weise Endgruppen einführen. So erhielt man im lebenden Polystyrol farbige Endgruppen durch Reaktion mit Michlers Keton⁵. Lebendes Polypropylensulfid wurde mit 1-Chlormethyl-naphthalin umgesetzt und der Naphthylmethylengehalt ultraviolett-spektrophotometrisch bestimmt⁶.

Entweder wurde in den aufgeführten Fällen der Gehalt an Endgruppen durch Umsetzen mit den fertig ausgebildeten makromolekularen Stoffen oder wie im Falle der lebenden Polymeren durch geeignete Wahl der Abbruchsreaktion erhalten.

Schon länger bekannt sind über die Startreaktion in Polymere eingeführte Endgruppen. Es wurde etwa gleichzeitig von verschiedener Seite gefunden, daß bei peroxidisch ausgelöster Styrolpolymerisation Bruchstücke des Katalysators im Polystyrol kovalent gebunden sind⁷. Der Nachweis gelang, indem halogenhaltige Peroxide (z. B. I) Anwendung fanden und das gereinigte Polystyrol



halogenhaltig war. Die Kennzeichnung der Polymerisationspartner wurde auch mit radioaktiven Isotopen⁸ durchgeführt. Strukturgruppen im Polystyrol und anderen Polymeren, die nicht aus den Monomeren stammen, können über geeignete Absorptionsbanden im IR⁹- oder UV¹⁰-Gebiet qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

2. Die Analyse fremder Strukturgruppen in Polymeren

In hoch- oder makromolekularen Stoffen ist der Gehalt an Endgruppen oder Fremdgruppen sehr klein. Er beträgt nicht selten weniger als 1%. Das heißt, es sind Präzisionsmessungen notwendig, um den Gehalt quan-

titativ zu bestimmen. Hat man z. B. mit einem halogenhaltigen Peroxid Styrol polymerisiert, so kann der Gehalt an Katalysatorbruchstücken im gereinigten Polystyrol durch eine quantitative Halogenanalyse erhalten werden. Die übliche Streuung der Analyse von $\pm 0,3\%$ bedingt, daß bei einem Polymer nur bis zum Molekulargewicht 50 000 und bei Verfeinerung der Analyse günstigenfalls bis zu einem Molekulargewicht 100 000 diese quantitative Analyse brauchbar ist.

Bestimmt man den Gehalt an End- oder Fremdgruppen über quantitative Absorptionsmessungen im UV-, sichtbaren oder IR-Bereich, so liegen zwar die Analysenverhältnisse günstiger, wenn man die Tragfähigkeit der Analyse durch das Grenzmolekulargewicht des zu analysierenden Polymeren angibt. Jedoch ist für die quantitative Analyse die Kenntnis genauer Absorptionskoeffizienten der End- oder Fremdgruppen notwendig. Nun sind gewöhnlich Polymere makromolekulare Gemische. Die Bestimmungen der Molekulargewichtsverteilungen sind zu ungenau, um daraus genaue Absorptionskoeffizienten der End- oder Fremdgruppen zu erhalten, falls man deren Gehalt im Molekül kennt. Dieser Schwierigkeit stand vermutlich PALIT³ gegenüber, weshalb er wohl vorzog, die Leistungsfähigkeit seiner Methode dadurch nachzuweisen, daß er mit ihr literaturbekannte Kopolymerisationsparameter bestimmen konnte.

Die bisher genaueste Methode zur Ermittlung der End- oder Fremdgruppen war ihre Kennzeichnung mit radioaktiven Isotopen. Nach BEVINGTON⁸ ist mit Hilfe dieser Methode noch ein Katalysatorbruchstück auf 10 000 Monomereinheiten (Grundbausteinen) zu erfassen, so daß die Leistungsfähigkeit der Methode mit $n = 10 000$ durch folgendes Verhältnis gegeben ist:

$$(\text{Katalysatorbruchstück})_1 / (\text{Grundbaustein})_n \quad (1)$$

3. Über den Katalysator eingeführte, colorimetrisch bestimmbare Strukturgruppen in Polymeren

Wir stellten uns die Frage: Ist eine quantitative Analyse der End- oder Fremdgruppen in Polymeren möglich, welche wenigstens dieselbe Leistungsfähigkeit hat wie die Methode der radioaktiven Isotopen und zugleich noch einfacher zu handhaben ist? Von vornherein vermieden wir die Umsetzung eines zu Ende polymerisierten oder polykondensierten Stoffes. Denn es ist nicht einfach, einen 100prozentigen Umsatz kleiner Endgruppengemische nachzuweisen.

Zunächst bietet sich zur Einführung von Fremd- oder Endgruppen in Polymere die Startreaktion bei der Polymerisation an. Bei der radikalischen Polymerisation von Styrol wurden azobenzolgruppenhaltige Peroxide¹¹ angewendet (Beispiel II), die bei der thermischen Spaltung zweierlei und colorimetrisch bestimmbare Radikale liefern können:

⁴ V. G. PEREPEL'KIN, *Kunststoffe* (Moskau) (Plast. Massy) 4 (1964) 9, zitiert nach *Literatur-Schnelldienst, Kunststoff u. Kautschuk* 10 (1964) Heft 5, Nr. 6012.

⁵ J. TROTMAN und M. SZWARC, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 39.

⁶ S. BOILEAU, G. CHAMPETIER und P. SIGWALT, *Makromol. Chem.* 69 (1963) 180.

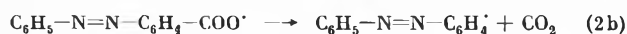
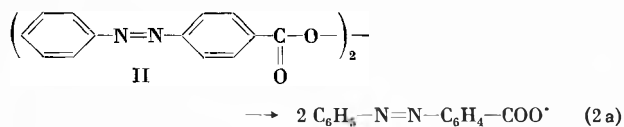
⁷ H. KÄMMERER, Dissertation, Freiburg im Breisgau 1941; W. KERN und H. KÄMMERER, *J. prakt. Chem.* 161 (1942) 81; C. C. PRICE, R. W. KELL und E. KREBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 1103.

⁸ J. C. BEVINGTON, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.* 2 (1960) 1: Isotopic methods in polymer chemistry.

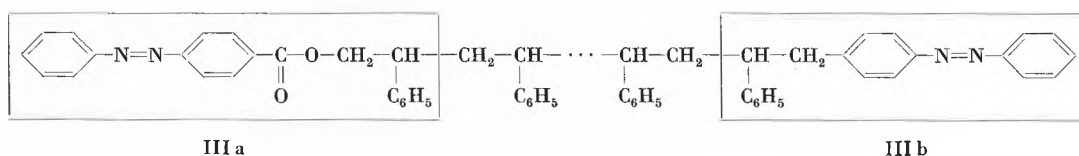
⁹ H. F. PFANN, V. Z. WILLIAMS und H. MARK, *J. Polymer Sci.* 1 (1946) 14; W. KERN, M. A. ACHON und R. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 15 (1955) 161; H. KÄMMERER, F. RocaBOY, KL.-G. STEINFORT und W. KERN, ebenda 53 (1962) 80; R. YAMADERA, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) S 4.

¹⁰ A. KATCHALSKY und H. WECHSLER, *J. Polymer Sci.* 1 (1946) 229; P.-O. KINELL, *Ark. Kemi* 14 (1959) 353.

¹¹ H. KÄMMERER, KL.-G. STEINFORT und F. RocaBOY, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 214.

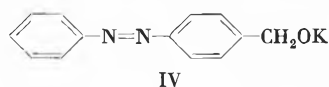


Je nach den Polymerisationsbedingungen bilden sich beim Kettenstart zweierlei Endgruppen, wenn man von anderen Möglichkeiten kovalenten Einbaues der Katalysatorbruchstücke in das Polystyrolmolekül absieht:

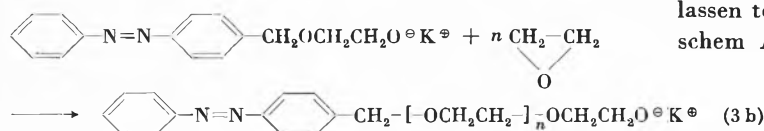
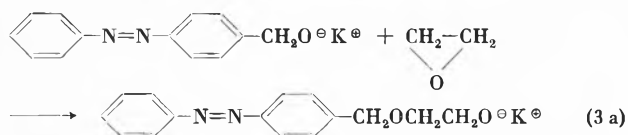


Die Polymerisation mit dem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid, in dem die Acylperoxidbrücke in 3-Stellung zur Azobrinne anknüpft, ist günstiger, da dieses Peroxid eine weitaus größere Löslichkeit in den üblichen Monomeren zeigt als das Peroxid II.

Auch bei einer anionischen Polymerisation ist ein Katalysatorrest über die Startreaktion einführbar. Der Einbau der Azobenzolgruppe bei der Äthylenoxidpolymerisation erfolgt z. B. mit dem Alkoholat IV¹²:



Die Polymerisation verläuft nach folgendem Schema:



H. STAUDINGER hat die Polymerisation von Äthylenoxid eingehend untersucht¹³. Neuerdings werden Alkoholate allgemein als Polymerisationskatalysatoren für Äthylenoxid angegeben¹⁴.

Befreit man z. B. mit azobenzolgruppenhaltigem Peroxid hergestelltes Polystyrol von Katalysatorresten und ihren niedermolekularen Folgeprodukten, so läßt sich folgendes, einfaches Experiment durchführen: Nach irgendeiner üblichen Fraktionierungsmethode wird aus dem gereinigten Polystyrol eine Fraktionsreihe hergestellt. Toluolische Lösungen der Fraktionen sind bei gleicher Konzentration (g/l) verschieden intensiv gelbbraun gefärbt. Ordnet man die Fraktionen nach der Farbtintensität, so hat man gleichzeitig die Ordnung nach der Lösungsviskosität (Staudinger-Index, Intrinsic Viscosity) vorgenommen. Das heißt: Es muß eine Beziehung

geben zwischen der Extinktion der Lösungen und dem Molekulargewicht des gelösten Polystyrols. Weiterhin sollte es möglich sein, aus den quantitativen Extinktionsmessungen und zusätzlichen Versuchen wie osmotische Messungen die Struktur der Polystyrolmoleküle zu ermitteln. Zunächst gilt es aber, die in die Polymere eingeführten Fremd- oder Endgruppen quantitativ zu bestimmen.

4. Die quantitative Bestimmung colorimetrisch ermittelbarer Gruppen im Polystyrol

Obwohl wir gleichartige Versuche auch an anderen Polymeren, z. B. an Polymethacrylsäuremethylestern¹⁵, durchgeführt haben, möchte ich wegen des reichhaltigeren Versuchsmaterials unser Vorgehen nur am Polystyrol beschreiben. Zuerst mußte gesichert sein, daß mit azobenzolgruppenhaltigen Peroxiden erhaltene Polystyrole keine Katalysatorreste oder daraus stammende, niedermolekulare Folgeprodukte mehr enthielten. Die Reinigung der Polystyrole erfolgte durch Passierenlassen toluolischer Lösungen durch eine Säule aus basischem Aluminiumoxid, worauf sicherheitshalber noch dreimal mit Methanol/Toluol umgefällt wurde. Bei gleichem Vorgehen an Mischungen aus Polystyrol, das mit einfachem Dibenzoylperoxid hergestellt war, und azobenzolgruppenhaltigen Peroxiden erwies sich die Reinigung als wirksam¹⁶, indem danach photometrisch an den Lösungen keine Extinktion bei 450 bzw. 442 m μ festzustellen war.

Für eine Strukturaufklärung der Polystyrole ist auch folgender Versuch wichtig: Erhitzt man azobenzol-

¹² H. KÄMMERER und P. N. GROVER, unveröffentlichte Versuche.

¹³ H. STAUDINGER und H. LOHMANN, in H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, S. 317, Verlag Springer, Berlin 1932.

¹⁴ G. GEE, W. C. E. HIGGINSON und G. T. MERRALL, *J. Chem. Soc. (London)* 1959, 1345; P. SIGWALT, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 424.

¹⁵ F. ROCABOY und H. KÄMMERER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 254 (1962) 3205, 3366.

¹⁶ H. KÄMMERER, F. ROCABOY und W. KERN, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 220; KL.-G. STEINFORT, Dissertation, Mainz 1963.

gruppenhaltiges Peroxid mit Polystyrol, das mit einfachem Dibenzoylperoxid hergestellt war, in toluolischer Lösung während fünf Stunden bei 80°C, so zeigt das Polystyrol bei 450 m μ nach dem Passieren einer Säule aus basischem Aluminiumoxid und zweimaliger Umfällung keine Extinktion. Demnach setzt sich zu Ende polymerisiertes Polystyrol unter Polymerisationsbedingungen nicht mehr nachträglich mit dem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid um.

Eine quantitative Bestimmung fremder Strukturgruppen in Polymeren ist in einfacher Weise durch Extinktionsmessungen durchführbar, wenn diese Gruppen im Vergleich mit dem Polymeren eigene und möglichst große Absorptionen besitzen, die das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz befolgen. Das trifft sowohl für gereinigtes, unfraktioniertes Polystyrol als auch für daraus durch Fällungsfractionierung erhaltene Fraktionen zu (Abb. 1).

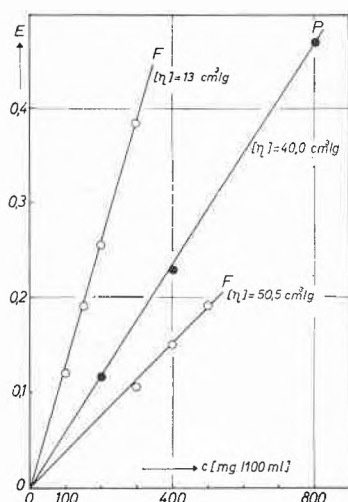


Abb. 1. Die Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes für toluolische Lösungen von gereinigtem, mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol (P; $[\eta] = 40 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\lambda = 442 \text{ m}\mu$; $d = 2 \text{ cm}$) und Fraktionen (F) aus gereinigtem, mit Di-(4-benzolazobenzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol ($\lambda = 450 \text{ m}\mu$; $d = 1 \text{ cm}$). $[\eta]$ = Staudinger-Index. E = Extinktion

Abb. 1 zeigt die Extinktionen der Absorptionsmaxima (442 und 450 m μ) im sichtbaren Bereich. Die fremden Strukturgruppen in Polystyrolen haben im UV-Bereich Absorptionsmaxima bei 262,5 und 319 m μ , falls mit Di-(3-benzolazobenzoyl)-peroxid polymerisiert wurde. Die zugehörigen Extinktionen gehorchen ebenfalls dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz (Abb. 2). Thermisch polymerisiertes Styrol hat auch ein Absorptionsmaximum bei 262,5 m μ , dessen Extinktionen ebenfalls den Produkten aus Konzentration und Lichtweg proportional sind, aber bei verhältnismäßig kleiner Polystyrolkonzentration keine Absorption bei 319 m μ . Demnach zeigt sich der Fremdgruppengehalt im Polystyrol durch eine eigene Absorption bei 319 m μ und eine überhöhte bei 262,5 m μ an (Abb. 2).

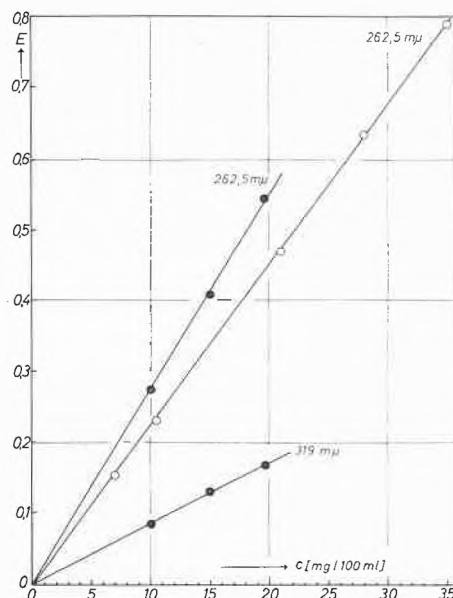


Abb. 2. Die Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes für chloroformische Lösungen von thermisch polymerisiertem Styrol (O; 262,5 m μ) und von mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid erhaltenem Polystyrol (●; 262,5 und 319 m μ)

Ferner zeigen sich in den IR-Spektren der Polystyrole zusätzliche Banden bei 1724, 1275 und 1115 cm $^{-1}$, die den Fremdgruppen zugeordnet wurden¹⁷. Die Banden sind um so größer, je kleiner das viskosimetrische Molekulargewicht ($\bar{M}_\eta$) ist; Abb. 3 zeigt dies für die Bande bei 1724 cm $^{-1}$. Es ergibt sich die gleiche Molekulargewichtsabhängigkeit wie bei den Extinktionen im sichtbaren und UV-Bereich.

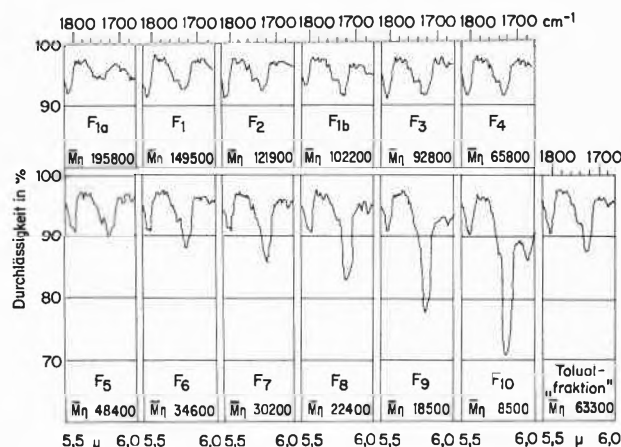


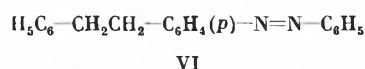
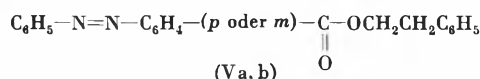
Abb. 3. Die Absorption bei 1724 cm $^{-1}$ von in CCl $_4$ gelöstem, gereinigtem Polystyrol, hergestellt mit Di-(4-benzolazo-benzoyl)-peroxid, und daraus erhaltenen Fraktionen im Vergleich mit dem viskosimetrischen Molekulargewicht ($\bar{M}_\eta$). Konzentration: 4 g/100 ml, F $_{1a}$ und F $_{1b}$ = Unterfraktionen von F $_1$. Toluol-«fraktion» = gereinigtes Polystyrol weniger dem Anteil ($\sim 5\%$), der vom Aluminiumoxid absorbiert wurde

¹⁷ H. KÄMMERER, F. ROCAHOY, KL.-G. STEINFORT und W. KERN, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 80.

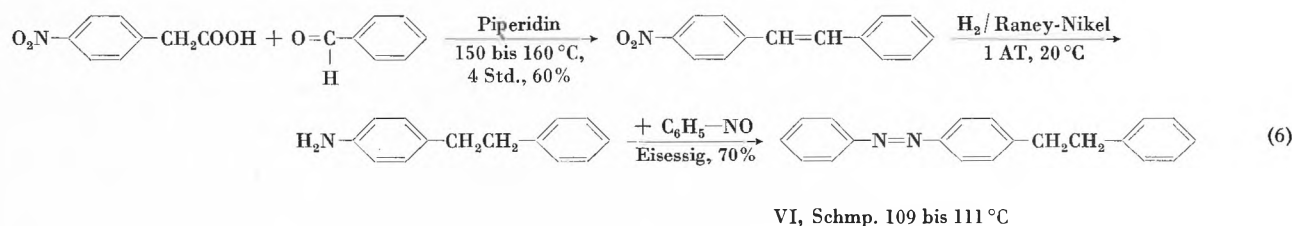
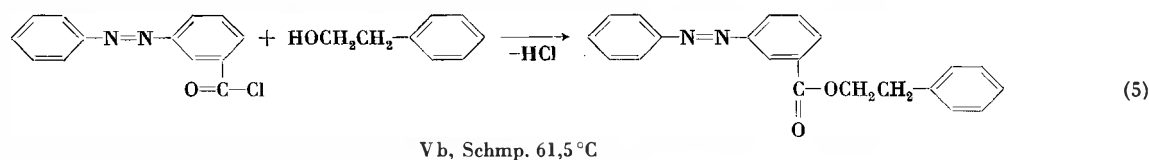
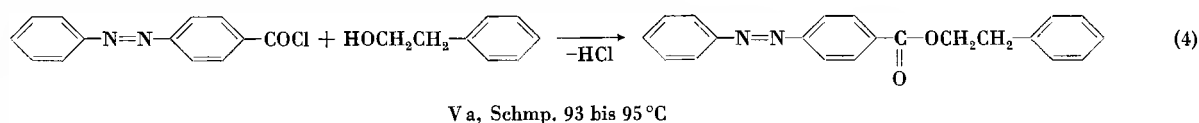
Wie kann nun aus dem charakteristischen Absorptionsverhalten der Fremdgruppen in den verschiedenen Spektralbereichen der quantitative Gehalt in der Polymerprobe bestimmt werden?

Die Frage ist gelöst, wenn es gelingt, den speziellen Extinktionskoeffizienten [cm^2/mg] der Fremdgruppen zu ermitteln und eine Meßanordnung zu finden, mit der allein die Extinktion der Fremdgruppen gemessen wird.

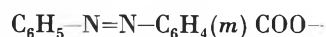
Wir machten die Annahme, daß bei vorgegebenem Lösungsmittel und vorgegebener Temperatur die Absorptionsbanden der Fremdgruppen bei Wellenlängen, bei denen thermisch polymerisiertes Styrol nicht absorbiert, in der Lage und Größe vom Polystyrolanteil nicht merklich beeinflußt werden. Weiterhin nahmen wir an, daß bei Wellenlängen, bei denen Fremdgruppe und Polystyrol gleichzeitig absorbieren, die Gesamtabsorption sich additiv aus den Teilabsorptionen der Fremdgruppe und des Polystyrols zusammensetzt. Wenn diese Annahmen gelten, dann läßt sich aus Verbindungen wie V und VI der spezielle Extinktionskoeffizient der Fremdgruppen berechnen.



Die Verbindungen wurden folgendermaßen hergestellt¹⁷:



Die Ergebnisse der Berechnung des speziellen Extinktionskoeffizienten der Fremdgruppe



sind in Abb. 4 gegeben; $\text{tg } \alpha$ der berechneten Kurven sind die gesuchten Koeffizienten.

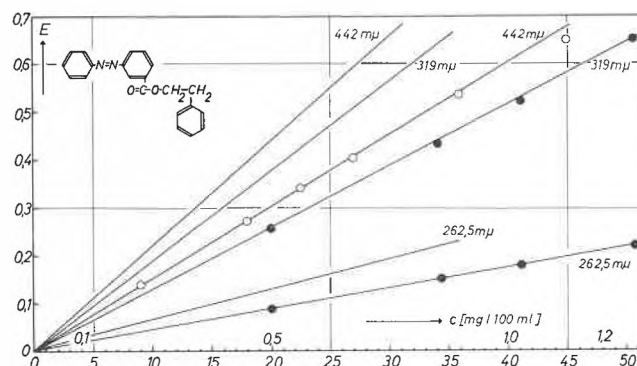


Abb. 4. Die Berechnung der speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ') der Fremdgruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(m)-\text{COO}-$ ($\epsilon' = \text{tg } \alpha$ der Geraden ohne Meßpunkte) aus den gemessenen Extinktionen der Verbindung Vb (Geraden mit Meßpunkten) bei 442 $\text{m}\mu$ (Toluol) sowie 262,5 und 319 $\text{m}\mu$ (Chloroform)

Einen Beweis, daß die gemachten Annahmen berechtigt waren, erhält man dadurch, daß man die Absorptionskurven von thermisch polymerisiertem Styrol und der Verbindung Vb sowie der Mischung aus beiden aufnimmt, wobei die Absorptionskurve der Mischung sich auch durch Addition der Absorptionskurven der Mi-

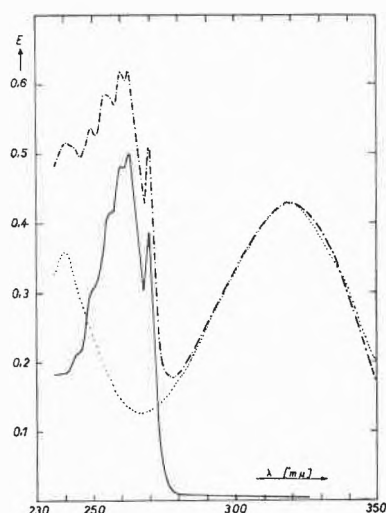


Abb. 5a. Absorptionskurven eines thermisch polymerisierten Polystyrols (—; 215,7 mg/l), der Verbindung Vb (····; 5,46 mg/l) sowie der Mischung aus beiden Produkten (— · — · —). E = Extinktion. Chloroform. $d = 1$ cm

schungsanteile ergibt (Abb. 5a). Außerdem besitzt die Absorptionskurve der Mischung (Abb. 5a) die selben Maxima und Minima sowie den gleichen charakteristischen Verlauf wie ein Polystyrol, das mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestellt wurde (Abb. 5b).

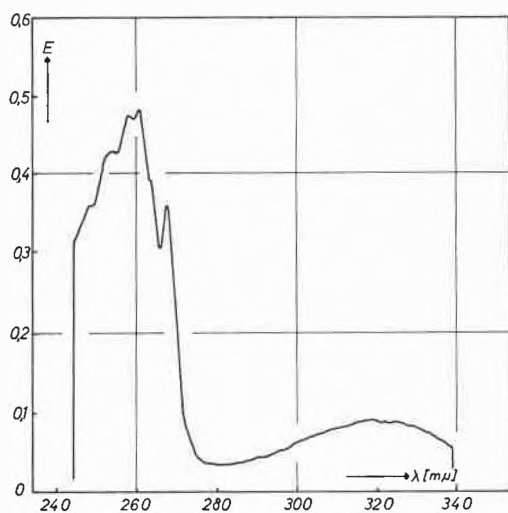


Abb. 5b. Absorptionskurve einer Fraktion aus gereinigtem, mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol. $c = 190$ mg/l. Chloroform. $d = 1$ cm

Es ist zu beachten, daß thermisch polymerisiertes Styrol nach Überschreiten einer bestimmten Grenzkonzentration auch bei Wellenlängen eine Absorption zeigen kann, die unterhalb der Grenzkonzentration so gering ist, daß sie sich einer Messung entzieht. Deshalb wurde streng darauf geachtet, daß beim Messen der Extinktionen der Fremdgruppen die Vergleichsküvette neben dem Lösungsmittel auch soviel thermisch hergestelltes Poly-

styrol enthielt wie die Meßküvette Polystyrol mit Fremdgruppen. Mit dieser Meßanordnung wird nur die Extinktion der Fremdgruppe gemessen, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Extinktionswerte der Mischungen aus thermisch polymerisiertem Styrol (PST), das keine azobenzolhaltigen Strukturgruppen enthält, und der Verbindung Vb. Vergleich der gemessenen Extinktionen der Mischung mit den Extinktionen der $C_6H_5-N=N-C_6H_4(m)COO$ -Anteile (Abb. 4), errechnet aus den eingewogenen Mengen von Vb. Chloroform. 326 mμ. $d = 1$ cm

mg PST / mg Vb	Gemessene Extinktion der Mischungen, gelöst in 100 ml $CHCl_3$	Für den $C_6H_5-N=N-C_6H_4(m)COO$ -Anteil errechnete Extinktion
5,1035/0,3304	0,222	0,225
25,5173/0,8260	0,551	0,565
102,069 /0,6608	0,445	0,417
153,1035/0,3304	0,224	0,223
204,138 /0,4405	0,293	0,297
850,575 /0,5507	0,404	0,378
1020,69 /0,3304	0,227	0,223
1531,035 /0,4956	0,349	0,339

5. Vergleich der Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung der Fremdgruppen in Polymeren mit der Methode der radioaktiven Isotopen

Nachdem es gelungen war, ausschließlich die Extinktionen der im Polystyrol eingeführten Fremdgruppen zu bestimmen, galt es, die Genauigkeit dieser Bestimmungen zu überprüfen. Der spezielle Extinktionskoeffizient ist die Extinktion der Lösung eines Gramms absorbierender Substanz in einem Liter Lösung. Da die Extinktionen der Lösungen von gereinigtem, mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol und daraus erhaltene Fraktionen dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen (Abb. 1), kann man derartigen Polystyrolen und ihren Fraktionen ebenfalls spezielle Extinktionskoeffizienten zuordnen. Wenn bei der Extinktionsmessung der Polystyrolanteil gegenüber dem absorbierenden Anteil nur als Verdünnungsmittel wirkt, müßten die zugeordneten speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ') im Maße der Verdünnung kleiner sein als der spezielle Extinktionskoeffizient der Fremdgruppe allein (ϵ'_0). Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich folgende Beziehung:

$$G_e/(n \cdot Gr + G_e) = \epsilon'/\epsilon'_0 = [E], \quad (7)$$

wobei G_e die Summe der Atomgewichte der absorbierenden Fremdgruppe, Gr das Molekulargewicht des Monomeren (Grundbausteins) und n eine ganze Zahl bedeuten. Das Verhältnis der speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ'/ϵ'_0) sei Extinktionszahl, $[E]$, benannt¹⁸. Die Ver-

¹⁸ H. KÄMMERER, KL.-G. STEINFORT und W. KERN, *Makromol. Chem.* 70 (1964) 173.

bindungen Va, Vb und VI enthalten neben der absorbierenden Fremdgruppe einen Styrolbaustein ($n = 1$). Wenn man z.B. der Verbindung Va soviel Polystyrol zumischt, daß auf eine Fremdgruppe 1000 Styrolbausteine ($n = 1000$) kommen, so sollte diese Mischung das gleiche Extinktionsverhalten haben wie ein Polystyrol mit dem Polymerisationsgrad 1000 und einer absorbierenden Fremdgruppe je Molekül. Die Genauigkeitsprüfung lief dann darauf hinaus, daß zu steigenden Mengen thermisch polymerisierten Styrols Verbindung Va zugemischt und die Extinktion gemessen wurde. Sicherheitshalber wurde noch einmal kontrolliert, daß die Extinktionen dieser Mischungen das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz befolgen (Abb. 6) und der jeder Mischung zuzuordnende Extinktionskoeffizient (die jeweilige Steigung der Geraden in Abb. 6) mit zunehmendem n kleiner wird.

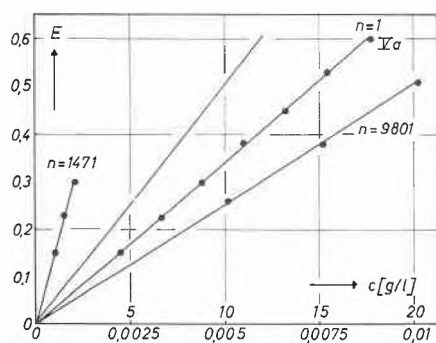


Abb. 6. Nachweis der Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes für chloroformische Lösungen von Va und Mischungen aus Va und thermisch polymerisiertem Styrol ($[\eta] = 74,1$ [ml/g]) bei 326 m μ . $d = 1$ cm. Die unbezeichnete Kurve gibt die aus den gemessenen Werten von Va errechneten Extinktionen (E) der Fremdgruppe. Der untere Abszissenmaßstab gilt für $n = 1$ und die unbezeichnete Kurve, der obere für $n = 1471$ und 9801

Diese Beziehungen sind für verschiedene Wellenlängen, 450 und 326 m μ , und verschiedene Lösungsmittel, Toluol und Chloroform, erfüllt. Wenn Gl. (7) gilt, sind die Verhältnisse der speziellen Extinktionskoeffizienten, die Extinktionszahlen $[E]$, unabhängig von Wellenlänge und Lösungsmittel, was Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Nachweis der Unabhängigkeit der Verhältnisse der speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ'/ϵ'_0) von Wellenlängen und Lösungsmitteln bei Mischungen aus Verbindung Va und thermisch polymerisiertem Styrol (PST). n : siehe Text

Mischungen aus Va und PST mit $n =$	$\epsilon'/\epsilon'_0 = [E]$, bestimmt in	
	Toluol (450 m μ)	Chloroform (326 m μ)
50	0,0416	0,0408
99	0,0209	0,0209
491	0,00488	0,00432
1471	0,00159	0,00144
2941	0,000830	0,000742
9801	0,000262	0,000229

Trägt man die Extinktionszahlen $[E]$ der Mischungen gegen n auf, so liegen die gefundenen Werte auf oder nahe bei der Geraden, die nach Gl. (7) berechnet wurde (Abb. 7, Gerade mit $Z = 1$). Da mit Mischungen bis zu einem $n = 10000$ gemessen wurde, ist hiermit nachgewiesen, daß die colorimetrische Methode das gleiche leistet wie die Methode der radioaktiven Isotopen.

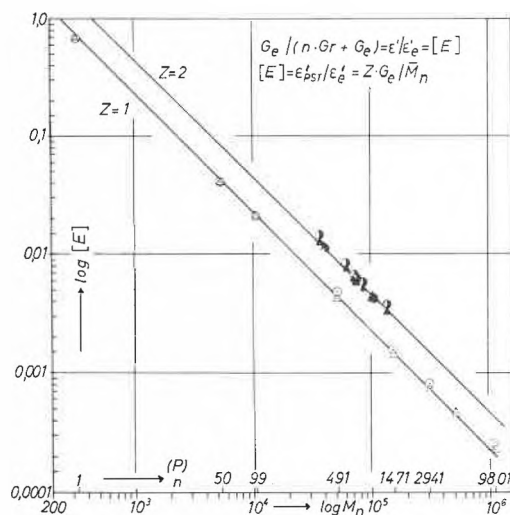


Abb. 7. Nachprüfung der Gl. (7), gegeben durch die Gerade $Z = 1$, durch Bestimmung der Verhältnisse der speziellen Extinktionskoeffizienten ϵ'/ϵ'_0 ($= [E]$) an Mischungen aus thermisch polymerisiertem Styrol und der Verbindung Va bei 450 m μ in Toluol ($\circ$) und bei 326 m μ in Chloroform ($\triangle$). Zu der Geraden $Z = 2$ und ihren Meßpunkten: siehe Abschnitt 6

Die colorimetrische Methode bietet außerdem noch folgende Möglichkeiten: Da eine Probe bei der Messung nicht zerstört wird, kann mehrfach – auch nach längerer Zeit – die Messung wiederholt werden. Die Messungen bei verschiedenen Wellenlängen und in verschiedenen Lösungsmitteln geben das gleiche Verhältnis der speziellen Extinktionskoeffizienten. Da bei der Überprüfung der Geraden $Z = 1$ in Abb. 7 in chloroformischer Lösung mit 1-cm-Küvetten gemessen wurde, sind bei fünffacher Verdünnung und 5-cm-Küvetten die Extinktionen der Mischungen mit $n = 50000$ meßbar. Es gibt Spektralphotometer, bei denen Küvettenlängen von 10, 20 und 100 cm verfügbar sind, so daß mit $n = 50000$ die Grenze der colorimetrischen Methode noch nicht erreicht ist.

6. Bestimmung des Mindestmolekulargewichtes ($\bar{M}_n'$) oder des Zahlenmittels des Molekulargewichtes ($\bar{M}_n$) von Polystyrolen über colorimetrisch bestimmbare Endgruppen

Beim Auftragen der Extinktionen einer Fraktionsreihe aus gereinigtem Polystyrol mit Fremdgruppen gegen das viskosimetrische Molekulargewicht ($\bar{M}_\eta$) erhält man eine hyperbelartige Kurve (Abb. 8). Daraus läßt sich folgern, daß die Benzolazobenzoylgruppen im Polystyrol Endgruppen darstellen.

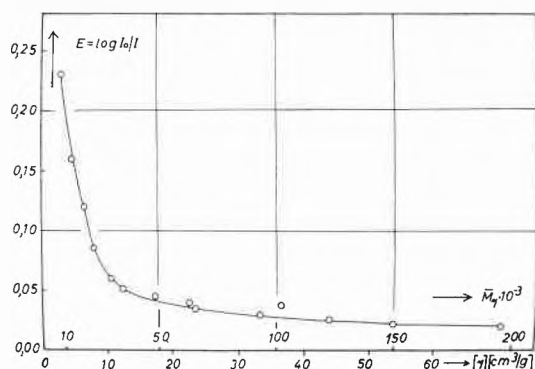


Abb. 8. Abhängigkeit der Extinktionen (E) von den viskosimetrischen Molekulargewichten ($\bar{M}_n$) von Fraktionen eines Polystyrols, das mit Di-(4-benzolazo-benzoyl)-peroxid erhalten wurde. Toluol. 450 m μ . $c = 1$ g/l

Ist der Gehalt an Endgruppen in einem Polymeren genügend genau quantitativ bestimmbar und kennt man die Zahl der Endgruppen je Makromolekül, so ist hiermit das Zahlenmittel des Molekulargewichtes ($\bar{M}_n$) gegeben¹⁹. Die Bestimmung wird schwierig, wenn nicht alle Moleküle die gleiche Zahl analysierbarer Endgruppen enthalten. Osmotische Messungen geben unmittelbar $\bar{M}_n$ -Werte, ohne genauere Kenntnis der Struktur des Makromoleküls besitzen zu müssen. Messungen des osmotischen Druckes erfordern Erfahrung und versagen, wenn die Effekte zu klein werden.

Wenn ein Polymer mindestens eine analysierbare Fremd- oder Endgruppe enthält, so ist ein Mindestmolekulargewicht ($\bar{M}_n'$) durch die Atomgewichtssumme der Endgruppe und den auf ihn entfallenden Polymeranteil definiert. In Abb. 7 gilt die Gerade $Z = 1$ auch für die Mindestmolekulargewichte von Polystyrolen, die mit einem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid hergestellt wurden. In diesem Falle ist n gleich der Zahl der Grundbausteine im Polymeranteil. Enthält ein Makromolekül nur eine Fremdgruppe, so ist das Mindestmolekulargewicht gleich dem Molekulargewicht. Enthält das Makromolekül Z Fremdgruppen, so gilt:

$$\bar{M}_n = Z \cdot \bar{M}_n' \quad (8)$$

Von der Gl. (9) ausgehend

$$\bar{M}_n \cdot Z \cdot G_e = E_w \cdot m_e \quad (9)$$

(G_e = Atomgewichtssumme der Fremdgruppe; E_w = Einwaage der Polymerprobe [mg]; m_e = der in der Einwaage enthaltene Anteil der Endgruppe [mg]) erhält man bei colorimetrisch bestimmbaren Fremdgruppen folgende Gleichung¹⁸:

$$[E] = \varepsilon'/\varepsilon'_0 = k \cdot \bar{M}_n \quad (10)$$

¹⁹ R. U. BONNAR, M. DIMBAT und F. H. STROSS, *Number-Average Molecular Weights, Fundamentals and Determination*, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.

(k = Konstante = $Z \cdot G_e$). In Gl. (10) ist $[E]$ durch Extinktionsmessungen zugänglich und G_e bekannt, Z dagegen unbekannt. Nimmt man an, daß bei mit Di-(benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestellten Polystyrolen $Z = 2$, so erhält man $\bar{M}_n$ -Werte, die mit osmotisch bestimmten innerhalb der Meßstreuungen übereinstimmen²⁰ (Tabelle 3). Abb. 7 zeigt (Gerade $Z = 2$), daß die für derartige Polystyrole über Extinktionsmessungen in Toluol (442 m μ , $\bigcirc$) und in Chloroform (319 m μ , $\blacktriangle$) erhaltenen $\bar{M}_n$ -Werte übereinstimmen.

Tabelle 3. Vergleich der nach Gl. 10 erhaltenen $\bar{M}_n$ -Werte ($\bar{M}_n, [E]$), wobei $Z = 2$ angenommen wurde, mit osmotisch bestimmten $\bar{M}_n$ -Werten ($\bar{M}_n, \text{osm.}$)

Bezeichnung der Polymeren (P) bzw. der daraus erhaltenen Fraktionen (PF)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_n, \text{osm.}$	$\bar{M}_n, [E]$
P1	143 800	81 000	73 200
P2	86 000	41 000	41 000
P1 F1	198 900	163 000	133 000
P1 F4	94 300	68 000	74 100

Nach den bisherigen Ergebnissen der colorimetrischen Endgruppenbestimmungen sollten Molekulargewichte bis 10^7 meßbar sein, ohne alle Verfeinerungsmöglichkeiten der Methode ausgeschöpft zu haben. Diese Ergebnisse stimmen damit überein, daß die untersuchten Polystyrole weitgehend linear gebaut sind und die kovalent eingebauten Benzolazo-benzoylreste Endgruppen darstellen.

7. Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Untersuchung der Verzweigung, Übertragungs- und Vernetzungsreaktion sowie der Kopolymerisation

In diesem Abschnitt soll an Hand von mehr vorläufigen Versuchen gezeigt werden, daß mit Hilfe colorimetrisch bestimmbarer Gruppen auch andere Fragen der Chemie synthetischer makromolekularer Stoffe untersucht werden können.

Die Verzweigung eines Polymeren ist schwierig festzustellen. Man kann umgekehrt lineare Makromoleküle nachträglich auf zweifache Weise verzweigen. Zunächst wählt man ein verhältnismäßig kurzkettiges Polymer mit zwei besonders absorbierenden Endgruppen, setzt Monomeres zu und polymerisiert unter Bedingungen, bei denen sehr lange Makromoleküle entstehen, so daß bei einer Verzweigung auch die Zweige langkettig werden. Wir konnten so durch Extinktionsmessungen bei 450 und 326 m μ eine derartige Langkettenverzweigung an verhältnismäßig niedermolekularem Polystyrol ein-

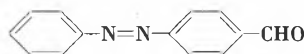
²⁰ H. KÄMMERER, W. SCHMIEDER und K. L.-G. STEINFORT, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 86.

fach nachweisen²¹. Zuvor war an entsprechenden künstlichen Gemischen festgestellt worden, daß die angewandten Trennungen wirksam niedermolekulare, unverzweigte Anteile von den hochmolekularen, verzweigten zu trennen gestatten, was wieder mit colorimetrischen Messungen kontrolliert wurde.

Ferner kann man in Anwesenheit eines verhältnismäßig hochmolekularen, linearen Polymeren zugesetztes Monomeres derartig mit einem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid polymerisieren, daß ein verhältnismäßig niedermolekulares Polymeres entsteht. Bei Verzweigungsreaktionen sollte das zugesetzte, hochmolekulare Polymere ohne Fremdgruppen danach Gruppen besitzen, die wiederum mit Polystyrol als Polymeres in toluolischer und chloroformischer Lösung bei 450 und 326 m μ absorbierten und quantitativ bestimmt wurden.

Die Auswertung der quantitativen Endgruppenbestimmungen nach einer Gleichung von FLORY²² ermöglichen in einer mehr vorläufigen Untersuchung, relative Übertragungskonstanten zu bestimmen²³, die größenordnungsmäßig mit Werten übereinstimmen, die von anderer Seite in ähnlichen Versuchen mit anderen Methoden gefunden wurden.

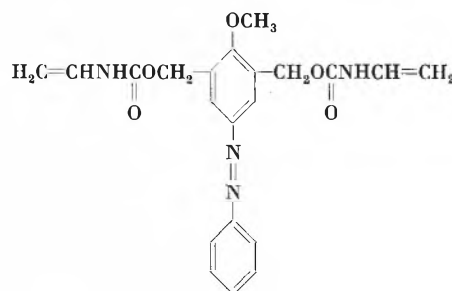
Die Übertragungsreaktion bei der Polymerisation läßt sich einfach mit niedermolekularen Überträgern untersuchen, deren im Polymeren kovalent eingebauten Reste colorimetrisch bestimmbar sind. Als Überträger wählten wir den 4-Benzolazo-benzaldehyd²⁴ (VII), den wir mit



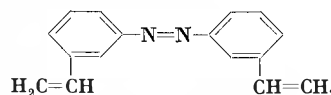
VII, Schmp. 116 °C

Azodiisobutyronitril polymerisierendem Styrol zusetzen. Nach der Reinigung waren die Polystyrole gefärbt, und nach einer einfachen Fraktionierung besaß, wie zu erwarten war, die höhermolekulare Fraktion einen niedrigeren speziellen Extinktionskoeffizienten als die niedermolekulare Fraktion. Jedoch steht eine systematische Untersuchung noch aus.

Auch die Vernetzungsreaktion bei der Polymerisation sollte mit Hilfe azobenzolgruppenhaltiger Vernetzer günstig zu untersuchen sein. Bisher stellten wir zwei Vernetzer her:



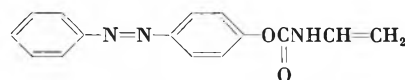
VIII, Schmp. 148 bis 152 °C



IX, Schmp. 83 °C

Wenn man Styrol, das z. B. wechselnde Mengen von IX enthält, mit Azodiisobutyronitril polymerisiert, bekommt man Produkte, die je nach Gehalt an IX und Polymerisationsdauer noch löslich oder fast vollständig unlöslich sind. Es ist unsere Absicht, in einem vernetzten Produkt durch colorimetrische Messungen die Zahl der Vernetzungsstellen je Gramm vernetztes Produkt zu bestimmen und durch Hydrierung die Azobrücken zu spalten und die Spaltprodukte zu untersuchen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen; es soll hier nur die Anwendungsfähigkeit der Methode gezeigt werden.

Selbst bei der Kopolymerisation ist die Anwendung der colorimetrischen Methode vorteilhaft. Wir kopolymerisierten Styrol mit dem Monomeren X. Dieses Monomere



X, Schmp. 140 bis 145 °C

ist im Vergleich mit Styrol weniger gut homopolymerisierbar. Das Homopolymere ist in Methanol gut löslich, so daß das Kopolymere vom farbigen Homopolymeren leicht kontrollierbar durch Umfällen mit Toluol/Methanol zu befreien ist.

Die Hydrolyse der farbigen Gruppen im Kopolymeren sollte wiederum über colorimetrische Messungen zu verfolgen sein. Es sei hiermit nur noch angedeutet, daß mit der colorimetrischen Methode Reaktionen an polymeren Stoffen untersucht werden können, sei es, daß das Agens besonderes optisches Absorptionsverhalten besitzt, sei es, daß die reagierenden Gruppen im Polymeren sich durch ihr optisches Absorptionsverhalten auszeichnen.

Zum Schluß danke ich meinen Mitarbeitern, die mit mir diese Methode bearbeitet und entwickelt haben: Herrn Dr. F. ROCABOY (France), Herrn Dr. KL.-G. STEINFORT (Deutschland) und Herrn P. N. GROVER, M. Sc. (India).

²¹ H. KÄMMERER, F. ROCABOY und W. KERN, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* 255 (1962) 1735.

²² P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, University Press, Ithaca (N. Y.) 1953, S. 385.

²³ H. KÄMMERER und F. ROCABOY, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 76.

²⁴ F. ALWAY, referiert in *Chem. Zbl.* 1902, II, 701.

Thermodynamische Betrachtungen des Systems Polyvinylchlorid-Weichmacher*

Von ELISABETH SCHRÖDER und K. THINIUS

Aus der Mehrzahl vorliegender Abhandlungen über theoretische Probleme der auch heute noch wirtschaftlich bedeutungsvollen äußeren Weichmachung Hochpolymerer – insbesondere der des Polyvinylchlorids – lassen sich die Schwerpunkte der Weichmacherforschung bereits erkennen, nämlich:

Wirksamkeit des Weichmachers und deren strukturelle Abhängigkeit sowie
Lösevermögen und *Verträglichkeit* mit der hochmolekularen Substanz.

Während über die für den Einsatz weichgemachter Plaste zunächst im Vordergrund stehenden Fragen der *Weichmacherwirksamkeit* weitgehend Klarheit herrscht, sind die Fortschritte in den Erkenntnissen über *Lösevermögen* und *Verträglichkeit* weniger gesichert. Diese etwas vernachlässigte Behandlung ist nicht zuletzt eine Frage der Meßtechnik gewesen. Die Weichmacherwirksamkeit ist u. a. durch mechanische, dielektrische oder auch refraktometrische Bestimmung der Erniedrigung der Einfrier-temperatur exakt meßbar. Die Verträglichkeit dagegen läßt sich – von technischen Gebrauchstests abgesehen – einwandfrei nur aus thermodynamischen Zustandsfunktionen ableiten, die über den gesamten Konzentrationsbereich durch Dampfdruckbestimmungen ermittelt werden können, was meßtechnisch zeitraubend und schwieriger ist.

Die äußere Weichmachung des Polyvinylchlorids kann thermodynamisch mit dem Mischungsvorgang zweier Nichtelektrolyte verglichen werden. Durch Zufügen einer geeigneten Substanz mit mindestens einer polaren Gruppe werden bei gleichzeitiger Zufuhr von Wärmeenergie die Molekül ASSOZiate des Hochpolymeren getrennt, wobei die Trennungsenergie der Weichmacher ASSOZiate bei *verträglichen* Weichmachern kleiner oder höchstens gleich der des assoziierten Makromoleküls ist. Bei Unverträglichkeit ist dagegen die Wechselwirkungsenergie zwischen den Weichmachermolekülen größer als die zwischen den Molekülen des Hochpolymeren. Lösende Weichmacher führen zu Solvatbindungen mit dem Makromolekül, was durch negative Mischungsenthalpie kenntlich ist; quellende lagern sich dagegen nur an die freien Dipole des Polymeren an und schwächen die Kräfte ab, wodurch die Segmentschwingungen verstärkt werden.

* Weichmacherstudien XIV. 256. Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Plaste Leipzig (Direktor: Prof. Dr. sc. nat. K. THINIUS). Auszug aus der Dissertation von E. SCHRÖDER. Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Der Begriff *Verträglichkeit* kennzeichnet die Stabilität einer binären Mischphase gegenüber dem Zerfall in zwei Phasen benachbarter Zusammensetzung und ist gleichzeitig ein *thermodynamisches Kriterium* für das *Lösevermögen* eines Lösungs- bzw. Weichmachungsmittels. Ein guter Weichmacher ist mit dem Makromolekül unbeschränkt mischbar, ein schlechter Weichmacher bildet dagegen mit dem Hochpolymeren eine Mischungslücke; thermodynamisch ideale Stoffe werden als indifferent bezeichnet und bilden die Grenze zwischen guten und schlechten Lösungs- bzw. Weichmachungsmitteln.

Vom Standpunkt der Thermodynamik wird eine Mischung zweier Nichtelektrolyte allgemein dann als stabil bezeichnet, wenn die Bedingung:

$$\frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial \gamma_A} \bigg|_{p,T} > 0$$

gegeben ist. Beginnende Phasentrennung wird durch die Beziehung

$$\frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial \gamma_A} \bigg|_{p,T} = 0$$

völlige Entmischung durch den Wendepunkt der $\Delta \mu_A = f(\gamma_A)$ -Kurve mit der Bedingung:

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu_A}{\partial \gamma_A^2} \bigg|_{p,T} = 0$$

erkannt.

Im Falle einer Mischung aus Polyvinylchlorid mit Weichmacher lassen sich diese thermodynamischen Stabilitätskriterien schon aus dem Dampfdruckdiagramm eines solchen Systems erkennen, da Änderungen des chemischen Potentials lediglich durch Änderung des Dampfdruckes des Weichmachers hervorgerufen werden, denn der Dampfdruck des Polyvinylchlorids ist unterhalb des thermischen Zersetzungspunktes praktisch 0.

Ein System PVC-Weichmacher ist also vom thermodynamischen Standpunkt dann als stabil – oder in der technischen Formulierung – als verträglich zu bezeichnen, wenn die einfache Beziehung

$$\frac{\partial p_A}{\partial \gamma_A} \bigg|_{T,p} > 0$$

gegeben ist.

Die nach der Mitführungsmethode bei Temperaturen zwischen 80 und 140 °C mit gaschromatographischer Bestimmung des übergeführten Dampfes gemessenen Dampfdrücke der Systeme PVC-F mit o-Phthalsäureestern der aliphatischen Alkohole C₁ bis C₄ lassen das bisher nicht gesicherte, für die Weichmacherforschung so bedeutsame Ergebnis einwandfrei erkennen, daß der Dampfdruck eines Weichmachers im System mit Poly-

vinylchlorid – unterhalb der Zersetzungsgrenze des Hochpolymeren – stets kleiner ist als der Dampfdruck des reinen Weichmachers, somit also auch die aus dem Quotienten beider Meßwerte sich ergebende Aktivität stets kleiner als 1 ist (Abb. 1, 2).

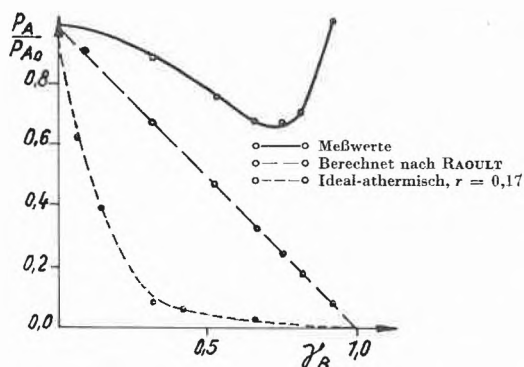


Abb. 1. Aktivitäten von Di-n-butylphthalat im Gemisch mit PVC-F bei 140°C

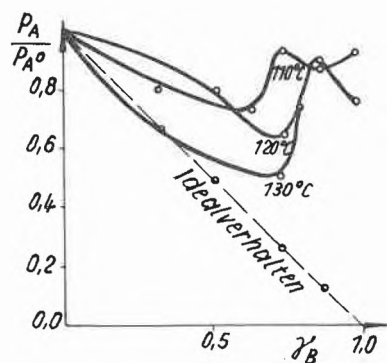


Abb. 2. Aktivitäten von Di-n-propylphthalat im System mit PVC-F

Der Verlauf der Aktivitätsisothermen zeigt weiterhin, daß die Systeme *o*-Phthalsäureester-PVC im gewählten Temperaturbereich nur im Gebiet höherer Esterkonzentration direkt verträglich und völlig homogen sind. Im Bereich höherer PVC-Konzentrationen weisen die Systeme Mischungslücken auf, deren Breite von der Art des Weichmachers, insbesondere der Kettenlänge des Alkoholrestes abhängt, was aus den in Abb. 3, 4 gezeigten Beispielen der ersten Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration besonders anschaulich hervorgeht. Die Verträglichkeitsgrenzen liegen im Konzentrationsgebiet zwischen 30 und 80% (Massen-%) Weichmacher. Die Verträglichkeit steigt bei der Reihe der durchgeprüften Phthalsäureester mit steigender C-Zahl des Alkohols und – bei höheren Estern – auch mit steigender Temperatur an, so daß mit Sicherheit zu erwarten ist, daß unter den in der Technik gewählten Bedingungen der Verarbeitung (160 bis 180°C) stets homogene Mischungsprozesse stattfinden. Beim Abkühlen muß die Folie jedoch unbedingt einmal den kritischen Mischungsbereich durchlaufen, d.h. – vom thermodyna-

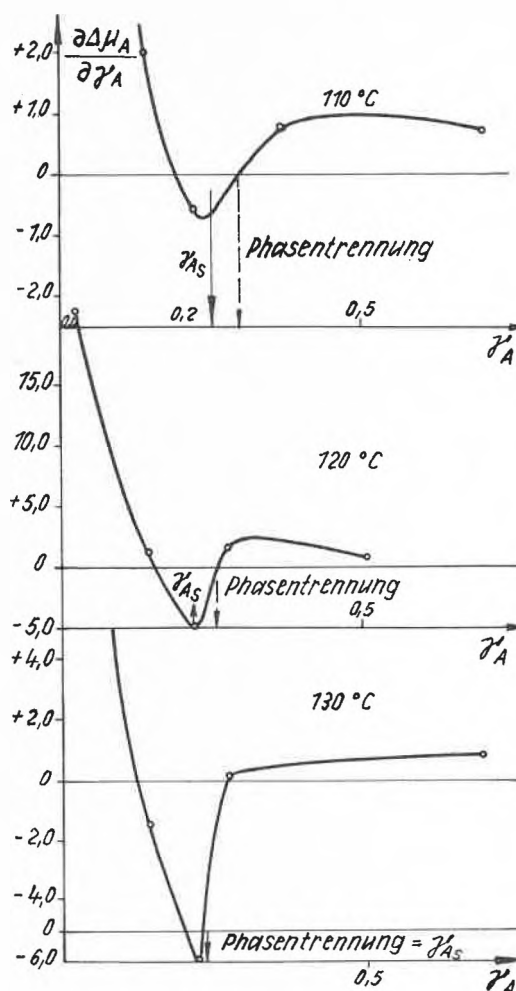


Abb. 3. Sättigungskonzentrationen des Systems Di-n-propylphthalat-PVC-F bei 100 bis 120°C

mischen Standpunkt – inhomogen werden, wobei koexistente Phasen bzw. auch völlige Entmischung als Zustände möglich sind. Für die Praxis erhebt sich nun daraus die Frage, in welchem Mischungszustand sich handelsübliche Weich-PVC-Folien bei ihrem Einsatz, also im Temperaturbereich zwischen – 20 und + 30°C, befinden.

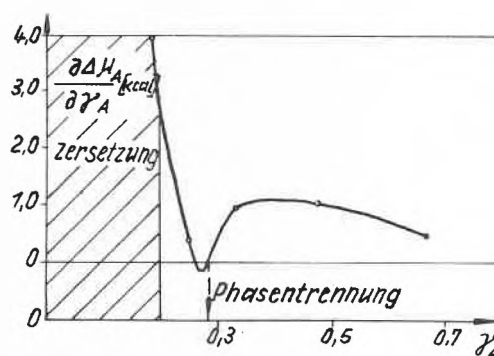


Abb. 4. Sättigungskonzentration des Systems Di-n-butylphthalat-PVC bei 140°C

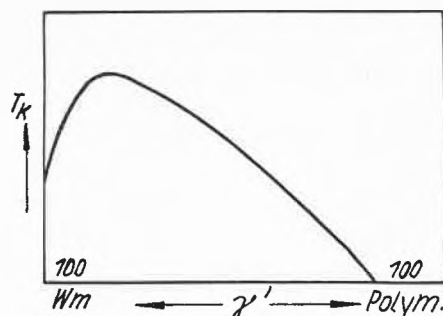


Abb. 5. Löslichkeitskurve eines beschränkt löslichen Weichmachers (T_K = kritische Entmischungstemperatur nach JENKEL¹)

Nach bisherigen – insbesondere von JENKEL¹ aus der Asymmetrie der Löslichkeitskurven (Abb. 5) abgeleiteten Vorstellungen – ist zu erwarten, daß alle Weich-PVC-Systeme im technisch wichtigen Konzentrationsbereich zwischen 20 und 40 Masse-% Weichmacher homogen sind, sofern man das Kurvenmaximum etwa mit der kritischen Lösetemperatur (90 bis 125 °C bei den durchgeprüften Systemen) gleichsetzt. Allerdings wurde die gegebene Kurve nur bis zu 25 Masse-% an Polymeren

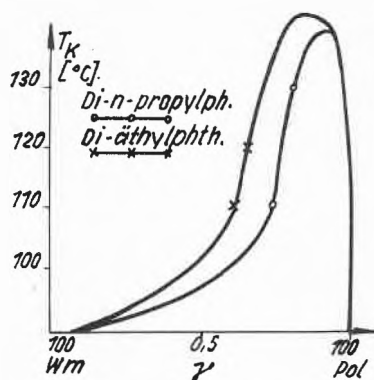


Abb. 6. Löslichkeitskurven von PVC-F in Diäthyl- und Di-n-propylphthalat, bestimmt aus Dampfdruckkurven

durch visuelle Trübungsmessungen experimentell bestätigt, wozu ergänzt werden möge, daß die aus Trübungskurven erhaltenen Entmischungskurven nicht der Phasengleichgewichtskurve entsprechen². Die aus den Dampfdruckmessungen ableitbaren Löslichkeitskurven z.B. des PVC-F in Diäthyl- und Di-n-propylphthalat (Abb. 6) zeigen auch asymmetrischen Kurvenverlauf, jedoch mit einer Maximumverschiebung nach der Seite des Polymeren, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß alle PVC-Weichmachersysteme technischer Zusammensetzungen heterogen als Mischung koexistenter Phasen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis vorliegen, falls nicht völlige Trennung beider Komponenten, als Ausschwitzen in der Technik bekannt, erfolgt. Diese Phasentrennung muß nun keineswegs mit einer Minderung des äußerlich wahrnehmbaren Weichmachungs-

effektes einhergehen, jedoch erstreckt sich der Fließvorgang nicht über das ganze homogene Material, sondern nur über die leicht bewegliche weichmacherreichere Phase.

Die Diskrepanz der aus den Dampfdruckmessungen einerseits und Löslichkeitsuntersuchungen andererseits abgeleiteten Vorstellungen über das Mischungsverhalten der Systeme Hochpolymeres–Weichmacher liegt offensichtlich an einer unterschiedlichen Betrachtungsweise der Gelphase, die beim Abkühlen des PVC-Weichmachersystems stets durchlaufen wird und wohl auch die Erscheinungsform technischer Weich-PVC-Formstoffe bei ihrer Anwendung darstellt. Während diese weichmacherärmeren Gelphasen nach JENKEL¹ formal wie homogene Flüssigkeiten betrachtet werden, weisen die Dampfdruckmessungen auf abweichendes Verhalten innerhalb der Gelphase hin. Nach heutigen Vorstellungen sind Gele zwar als kohärente Systeme von dispergierter Substanz und Dispersionsmittel aufzufassen, die sich jedoch nicht nach der üblichen Phasenlehre festlegen lassen, d.h. weder Flüssigkeiten noch Festkörper sind. Wie alle Nebenvalenzgele, so ist auch das des PVC mit Weichmachern als Ausscheidungsform eines übersättigten Zustandes in Richtung auf die Ausbildung reiner Phasen anzusehen, was aus den gemessenen Dampfdrücken deutlich hervorgeht. Erst unter dem Einfluß deformierender Kräfte, wie z.B. Druck und Wärme, werden die Haftstellen der Gele zerstört und der flüssigkeitsähnliche Zustand erreicht. Bei Gebrauchstemperaturen stellen alle handelsüblichen Weich-PVC-Erzeugnisse jedoch Gele dar, deren visuell sichtbare Phasentrennung durch Nebenvalenzkräfte behindert wird, im Bereich höherer Temperaturen aber in Erscheinung tritt.

Zur Betrachtung der thermodynamischen Charakterisierung des Lösevermögens eines Weichmachers sei auf das eingangs Erwähnte hingewiesen, daß ein thermodynamisch idealer Stoff als indifferent bezeichnet wird und die Grenze zwischen guten und schlechten Lösungsmitteln bildet. Thermodynamisch ideale Mischungen werden durch die Beziehung

$$\bar{G}^E = 0$$

charakterisiert, d.h. die mittlere molare Zusatzenthalpie hat den Wert 0, während sich aus den gegebenen Stabilitätsbedingungen für die gesamte Mischung $\bar{G}^E < 0$ für gutes bzw. > 0 für schlechtes Lösevermögen ableitet.

Die mittlere molare Zusatzenthalpie $RT \sum \gamma_i \ln f_i$ kann ebenfalls aus den gemessenen Dampfdrücken bzw. den daraus zu berechnenden Aktivitätskoeffizienten der Weichmacher mit Hilfe einer Potenzreihenentwicklung nach MARGULES³ zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des PVC ermittelt werden.

Die für die durchgeprüften Systeme so erhaltenen Werte der mittleren molaren Zusatzenthalpien sind stets

¹ E. JENKEL, *Stuart*, Band IV, Springer-Verlag, 1956, S. 587.

² G. REHAGE und O. ERNST, *Kolloid-Z.* 197 (1964) 64.

³ M. MARGULES, *Sitz.-Ber. Akad. Wiss. (Wien) Math.-naturwiss. Kl.* 104 (1895) 1293.

Tabelle 1. Löslichkeitskriterien von Weichmachern für PVC

<i>o</i> -Phthalsäureester	[°C]	$\bar{G}_{\gamma=0,5}^E$ rechnerisch bestimmt [cal] [Mol]	$\bar{G}_{\gamma=0,5}^E$ graphisch bestimmt [cal] [Mol]	<i>A</i> + <i>B</i>	γ bestimmt nach Dor γ^8 <i>T</i> = 76 °C	KLT nach THINIUS ⁵ PVC-G <i>K</i> ~ 70	GT nach LUTHER ⁶ PVC-SP <i>K</i> ~ 80
Dimethyl-	80	285	290	3,25	0,53	107	128
Diäthyl-	100	444	430	4,80	0,40	nicht bestimmt	117
Di- <i>n</i> -propyl-	110	429	400	4,52	nicht bestimmt	90–95	109
Di- <i>n</i> -propyl-	130	397	375	3,96			
Di- <i>n</i> -butyl-	140	363	375	3,54	– 0,01	90	105

positiv, was nach dem eben Gesagten gleichbedeutend mit geringem Lösevermögen ist. Gleiches wurde auch von REHAGE⁴ bei vernetzten Polystyrolen gefunden und kommt bei hochmolekularen Lösungen häufig vor, da γ , der Wechselwirkungsparameter, mit steigendem Polymerisationsgrad zunimmt. Es ist deshalb ratsam, nur relative Vergleiche der $\bar{G}^E$ -Werte untereinander anzustellen. Die bei $\gamma_A = 0,5$ erhaltenen $\bar{G}^E$ -Werte fallen, wie zu erkennen, von Diäthylphthalat von 440 auf etwa 360 cal/Mol bei Dibutylphthalat ab (bei 140 °C) (Tabelle 1), d. h. das Lösevermögen der Ester für PVC nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkohols zu, eine Erfahrungstatsache, die auch durch andere Prüfverfahren, wie z. B. Bestimmung der KLT^{5, 6}-Trübungsmessung⁷ oder viskosimetrische Untersuchungen⁵, bestätigt wird.

Die Zunahme des Lösevermögens wird durch die experimentell von LUTHER⁹ nachgewiesene Abnahme der Eigenassoziation der Weichmachermoleküle erklärt. Während die ersten Glieder der Phthalate durch Resonanzstabilisierung über den Benzolring stärker assoziiert sind, wird diese Eigenassoziation der Ester durch erhöhte innere Rotation der längeren Alkylketten bzw. durch sterische Behinderung aufgehoben und das Gleichgewicht mehr nach der Seite des Solvats verschoben, sofern man von der Vorstellung des quasichemischen Gleichgewichts – auch für die Solvation – ausgeht. Bei Kettenverlängerung des Alkylrestes $>C_4$ werden dagegen die Dipolkräfte zu stark abgeschirmt, wodurch wieder eine Verschlechterung des Lösevermögens eintritt.

Eine abschließende Betrachtung der Größen für die Mischungsentropie und -enthalpie, die durch Differentiation des thermodynamischen Potentials einerseits sowie aus der bekannten Gibbs-Helmholtzschen Gleichung andererseits berechnet werden können, zeigt für das System Di-*n*-propylphthalat-PVC einen Kurven-

verlauf, der dem des Systems Äthanol-Chloroform¹⁰ recht ähnlich ist (Abb. 7). Dieses Ergebnis könnte zu dem Schluß führen, daß die Wechselwirkungskräfte in beiden Systemen von ähnlicher Größenordnung sind und die Gestalt des Makromoleküls auf das thermodynamische Verhalten von geringerem Einfluß ist als die Dipolkräfte des Weichmachers. Die Entropieabnahme bei

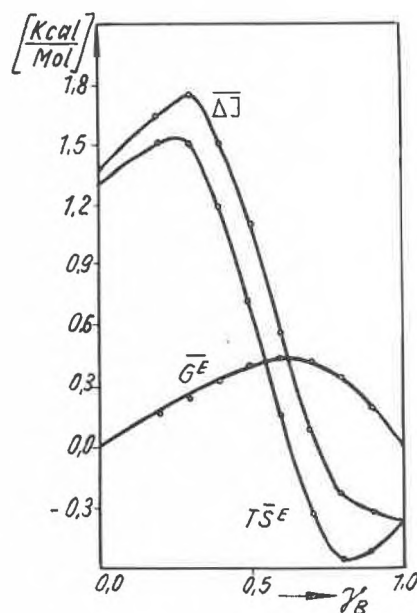


Abb. 7

steigender Konzentration des Makromoleküls läßt sich durch die verringerte Möglichkeit regelloser Molekülanordnung deuten und findet auch durch Untersuchungen der Volumeneffekte¹¹ weitgehend Bestätigung. Die ebenfalls hohen Absolutbeträge der Mischungsenthalpie spiegeln die eigentliche Größe der Summe aller Wechselwirkungskräfte bei dem System Di-*n*-propylphthalat-PVC-F wider. Der Kurvenverlauf von ΔJ läßt sich mit den energetischen Betrachtungen der Weichmachung

⁴ G. REHAGE, *Kolloid-Z.* 196 (1964) 97–125.

⁵ K. THINIUS, *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*. VEB-Verlag Technik, 1960.

⁶ H. LUTHER, O. GLANDER und E. SCHLEESE, *Kunststoffe* 52 (1962) 7–14.

⁷ F. WÜRSTLIN und H. KLEIN, *Kunststoffe* 42 (1952) 448; *Kunststoffe* 46 (1956) 3.

⁸ P. DOTY und H. S. ZABLE, *J. Polymer Sci.* 1 (1952) 90.

⁹ H. LUTHER und W. STEIN, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1115–22.

¹⁰ G. SCATCHARD und G. L. RAYMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 1278.

¹¹ W. BIRNTHALER, *Kunststoffe* 38 (1948) 11–4.

gut deuten. – Im Bereich höherer Polymerenkonzentration ($\gamma_A < 0,3$) findet – entsprechend der größeren Reichweite der Dipolkräfte – bevorzugt Solvation statt (negative Mischungsenthalpie), während bei stärkerer Verdünnung, verbunden mit der Zerstörung des PVC-Gels und größerer Platzwechselwahrscheinlichkeit ($\bar{S}^E > 0$) der Partikel, die Desaggregation der Doppelmoleküle (Energieaufnahme) in den Vordergrund der energetischen Erscheinungen tritt.

Die thermodynamische Betrachtungsweise gibt also sowohl die Verträglichkeits- als auch die Löslicheitseigenschaften sowie die Beziehungen der Wechselwirkungskräfte und Molekülgestalt qualitativ gut wieder. Der Vorzug der thermodynamischen Messungen und Auswertungen gegenüber allen anderen Prüfverfahren liegt vor allem in der Möglichkeit der Untersuchung eines Systems mit einer Prüfmethode über den gesamten Mischungsbereich, also auch im Bereich sehr geringer

Weichmacherkonzentrationen. Die aus den thermodynamischen Messungen gewonnenen Vorstellungen über den Gelzustand der Systeme PVC–Weichmacher bei ihrem Einsatz decken sich mit unseren aus physikalischen Messungen gewonnenen Vorstellungen¹² über die laufenden inneren Umgruppierungen des Strukturaufbaues der PVC-Weichfolien.

So wurde durch Dehnungsmessungen gealterter dünner PVC-60/40-Folien die Dehnungsanisotropie-Umkehrung nachgewiesen, die zeigte, daß die dem Weich-PVC bei seiner Verformung aufgezwungene Struktur sich durch Platzwechsel beim Abklingen der äußeren Kraftwirkung in einen dem stabilen Gleichgewicht entsprechenden Zustand umlagert. Wir schließen daraus, daß die Abbauerscheinungen bei Weich-PVC vornehmlich physikalischer Natur sind.

¹² J. SCHREIBER, demnächst in *Plaste u. Kautschuk*.

Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von Weichmachern für Polyvinylchlorid *

Von H. REBLIN

Lonza AG, Basel

Will man Weichmacher für Polyvinylchlorid synthetisieren oder Weich-PVC für definierte Anforderungen herstellen, so sollte man versuchen, bestimmten Strukturmerkmalen der Weichmacher bestimmte Eigenschaften der damit erhaltenen Weich-PVC-Materialien zuzuordnen.

Im folgenden soll das an Hand eigener Versuchsergebnisse für drei wichtige Eigenschaften geschehen.

1. Verträglichkeit von Weichmachern mit Polyvinylchlorid¹

Für die Alterungsbeständigkeit von Weich-PVC ist die Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Polyvinylchlorid sehr entscheidend. Bei der Abschätzung, welche Weichmacher verwendet werden können, damit es nicht zu Ausschwitzerscheinungen kommt, leistete uns u.a. der wohl von LEUCHS² herausgearbeitete Begriff

der Polarität der Weichmacher gute Dienste. Man kann etwa sagen, daß brauchbare Weichmacher für jeden Kunststoff eine bestimmte Polarität haben müssen.

Unter Polarität sei dabei vereinfachend das Verhältnis von Atomen im Weichmachermolekül verstanden, deren Elektronen für die chemische Bindung nicht voll in Anspruch genommen werden, zu solchen Atomen, die keine freien Elektronen mehr aufweisen.

In die erste Gruppe sind z.B. O, N, Cl und auch aromatisches C einzuordnen, in der zweiten Gruppe finden wir aliphatisches C. Im Weichmacher muß also, damit er verträglich ist, ein bestimmtes Verhältnis von z.B. Cl, O, N zu CH₂ vorliegen.

Wir prüften PVC-Folien mit 40% Weichmachergehalt visuell auf Ausschwitzerscheinungen einmal bei Zimmertemperatur und außerdem, um die Unverträglichkeit zu steigern, bei 60°C und etwa 95% relativer Luftfeuchtigkeit.

Einige charakteristische Ergebnisse enthält Tabelle 1. Dazu sei folgendes ausgeführt:

Höhermolekulare Kohlenwasserstoffe können für Polyvinylchlorid als Extender nur in beschränkten Mengen eingesetzt werden, weil sie allein die unpolaren CH₂-Gruppen enthalten. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen wegen ihrer größeren Polarität besser verträglich. Durch Chlorieren von Kohlenwasser-

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ J. MELLAN, *The Behaviour of Plasticizers*, Pergamon Press, 1961. R. R. LAWRENCE und W. B. MCINTYRE, *Ind. Eng. Chem.* 1949 (April) 689. R. M. BRICE, J. M. EAKMAN und D. M. KAUFER, *SPE J.* 1963 (September) 984.

² O. LEUCHS, *Kunststoffe* 46 (1956) 547.

stoffen steigt die Polarität ebenfalls und damit auch die als Weichmacher verarbeitbaren Mengen.

Das Hauptkontingent der heute verwendeten Weichmacher stellen die Ester dar. Durch Vorhandensein des polaren O im Molekül resultiert eine gute Verträglichkeit. Hierzu seien einige Beispiele aufgeführt:

Sojabohnenöl, das Triglycerid ungesättigter Fettsäuren, ist als Weichmacher für Polyvinylchlorid nicht zu verwenden. Durch Epoxydierung wird das Verhältnis von CH_2 zu O verschoben, die Verträglichkeit steigt.

Bei den am häufigsten benutzten Diestern der Phthalsäure nimmt die einsetzbare Weichmachermenge ab, wenn die Kettenlänge der veresterten Alkohole und damit die Anzahl der CH_2 -Gruppen zu groß wird. So ist etwa Ditriceylphthalat weniger verträglich als Dioctylphthalat.

Wegen der rein aliphatischen Kohlenstoffatome im Didecyladipat ist die Polarität kleiner als beim Didecylphthalat, welches auch aromatischen Kohlenstoff enthält. Bei der Prüfung schwitzt das erstere schneller aus als das letztere.

Bei Polyesterweichmachern läßt sich zeigen, daß andererseits auch eine zu hohe Polarität ungünstig wirkt. Ein Polyester aus Bernsteinsäure und Butandiol-1,3 ist wesentlich unverträglicher als ein Polyester ähnlichen Molekulargewichtes aus Azelainsäure und dem gleichen Glykol, weil beim ersten zu viele Sauerstoffatome im Verhältnis zu CH_2 -Gruppen vorhanden sind. (Bei niedermolekularen Estern wird die Verdampfung bzw. Wasserlöslichkeit in diesem Fall durch die kurzkettigen Alkohole bzw. Säuren zu hoch für die von uns gewählte Prüfungsmethode.)

Tabelle 1. Verträglichkeit verschiedener Weichmacher mit Polyvinylchlorid

Weichmacher	Folie enthält % Weichmacher	Tage bis zum Ausschwitzen bei 60° und 95% relativer Feuchtigkeit
Höherer Kohlenwasserstoff	20 KW 20 DOP	etwa 2
Chlorparaffin	20 CP 20 DOP	etwa 20
Di-2-äthylhexylphthalat	40	> 90
Ditriceylphthalat	40	etwa 40
Didecyladipat	40	etwa 20
Didecylphthalat	40	> 90
Polyester aus Bernsteinsäure mit Butandiol-1,3	40	etwa 2
Polyester aus Azelainsäure mit Butandiol-1,3	40	> 90

2. Beständigkeit von Weich-Polyvinylchlorid gegen Verschmutzung³

Für verschiedene Einsatzzwecke von Weich-PVC ist eine möglichst geringe Verschmutzbarkeit etwa durch

Senf, Tomatensauce, Lippenstift, Kugelschreibertinte, Schuhcreme und Gummisohlen erwünscht. Wir haben einige in der Literatur zur Herstellung fleckenresistenter Materialien empfohlene Weichmacher und eigene Versuchsprodukte geprüft und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen.

Vorausgeschickt sei folgendes: Da die Schmutzanfälligkeit stark von der Härte der Folie abhängt, muß man bei diesen Versuchen Folien mit gleicher Härte und nicht mit gleichem Weichmachergehalt verwenden. Die 1 mm starken PVC-Folien werden mit Schuhcreme usw. bestrichen, zwei Tage liegen gelassen und dann mit PVC nicht anquellenden Flüssigkeiten abgewaschen. Die resultierenden Ergebnisse bekamen die Beurteilung 1 bis 5 (1 = kein Fleck, 5 = sehr starker Fleck) und sind in Tabelle 2 enthalten. Dabei sei unter dem Mittelwert des Verschmutzungsgrades das arithmetische Mittel der bleibenden Verschmutzung durch verschiedene Medien nach der oben angegebenen Skala verstanden. (Infolge der technologischen Art der Prüfung kann nur eine größere Anzahl von Versuchen statistisch ausgewertet werden.)

Tabelle 2. Fleckenresistenz verschieden weichgemachter Polyvinylchlorid-Folien gleicher Härte

Eingesetzter Weichmacher	%	Mittelwert der Verschmutzung durch verschiedene Medien *
Ditetrahydrofurfurylphthalat	32	2,2
Dipropylenglykoldibenzoat	32	2,5
Butylbenzylphthalat	28	2,6
Ditetrahydrofurfurylsuccinat	26	2,7
Polyester mit Neopentylglykol	36	3,2
Polyester mit Adipinsäure	32	3,5
Didecylphthalat	30	4,0

* 1 = kein Fleck, 5 = sehr starker Fleck

Man sieht, daß die günstigsten Weichmacher solche mit verhältnismäßig hoher Polarität sind. Wir erklären uns das folgendermaßen: Bei den Versuchen zeigte es sich, daß starke Flecken vor allem durch Farbstoffe entstehen, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Senf und mit Ruß schwarz gefärbte Schuhcreme waren also weniger gefährlich als farbige Schuhcreme oder gewisse Kugelschreibertinten. Je polarer nun ein Weichmacher ist, desto niedriger wird sein Lösevermögen für die organisch löslichen Farbstoffe. Er wird also günstiger zur Herstellung von Gegenständen sein, die möglichst wenig anfällig gegen Verschmutzung sind. Man muß allerdings Kompromisse schließen, denn nach dem vorher Gesagten darf die Polarität nicht zu hoch sein, damit die Verträglichkeit mit Polyvinylchlorid genügend groß ist. Außerdem steigt natürlich auch die Extrahierbarkeit der Weichmacher durch Wasser, je größer das Verhältnis von O zu CH_2 wird.

³ S. H. PINNER und B. H. MASSEN, *British Plastics* 1963 (October) 574.

3. Beständigkeit von Weich-PVC gegen Alkalien und Säuren

Bei Kenntnis der nach DIN 53404 ermittelten Verseifungsgeschwindigkeiten verschiedener Weichmacher (Abb. 1) wird man, um verseifungsresistente Weichfolien herzustellen, die beständigsten Weichmacher, also etwa Mesamoll oder Phosphorsäureester, wählen. Aus bestimmten Gründen prüften wir auch die Resistenz mit anderen Weichmachern hergestellter PVC-Folien gegen die Einwirkung verdünnter Laugen und Säuren.

Dafür wurden 1-mm-Folien eines ausgewaschenen Emulsionspolyvinylchlorids mit 40% Weichmachergehalt verwendet. Auf die gewogenen Folienabschnitte wirkten in Flaschen 48 Std. bei 90°C die wässrigen Säuren bzw. Laugen ein. Anschließend wurde in fließendem Wasser gewaschen, getrocknet, zurückgewogen und das Modul bei 100% Dehnung (in kg/cm²) gemessen.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Es sind dort für eine Reihe verschiedener Weichmacher aufgeführt: Das Modul der 40% Weichmacher enthaltenden PVC-Folien, die Weichmacherverluste in % der Ausgangsmenge, die nach der Behandlung mit 4-n Schwefelsäure, 2-n Kalilauge und 1 prozentiger Kernseifenlösung resultieren und die Moduli nach der Extraktion.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Säure nach 48 Std. bei 90°C zu merklichen Verlusten eigentlich nur bei Epoxyweichmachern geführt hat. Neben den schwer

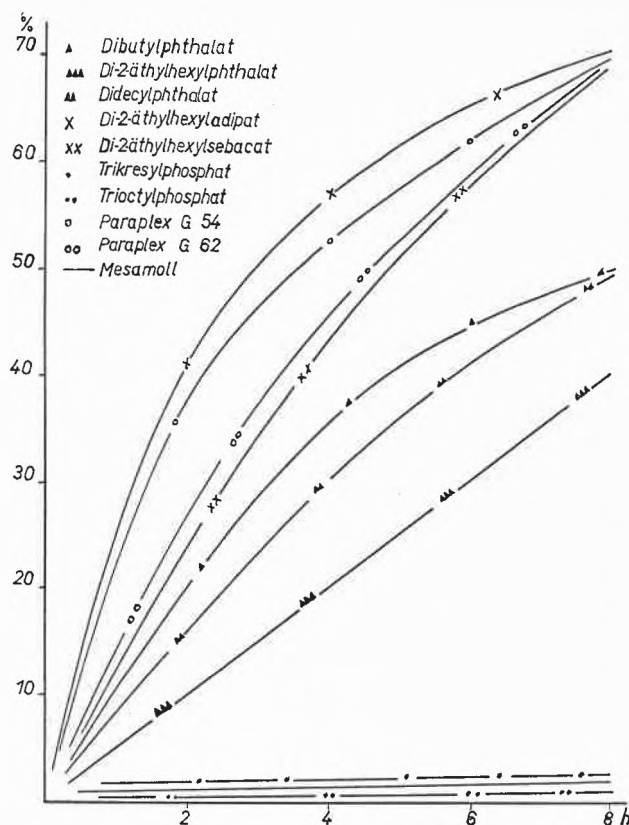


Abb. 1. Verseifungsgeschwindigkeit nach DIN 53404

Tabelle 3. Beständigkeit von Weich-PVC gegenüber wäßrigen Alkalien, Säuren und Seife

Verwendeter Weichmacher	Ausgangs- modul	Folie eingelegt in: Seife WM		KOH, 2-n		NaOH, 2-n		H ₂ SO ₄ , 4-n	
	kg/cm ²	Verlust %	Modul kg/cm ²	Verlust %	Modul kg/cm ²	Verlust %	Modul kg/cm ²	Verlust %	Modul kg/cm ²
<i>Phthalsäureester</i>									
Dibutylphthalat	45	35	130	68	<i>D</i> < 100%	65	<i>D</i> < 100%	8	50
Di-2-äthylhexylphthalat	60	12	77	3	70	38	130	< 1	65
Didecylphthalat	70	5	84	3	80	28	120	< 1	75
Alfol-610-phthalat	56	10	69	10	70	—	—	< 1	65
<i>Aliphatische Dicarbonsäureester</i>									
Di-2-äthylhexyladipat	51	22	80	30	85	50	135	1	60
Di-2-äthylhexylacelat	50	10	65	10	65	28	85	2	60
Di-2-äthylhexylsebazat	54	4	65	5	62	30	90	< 1	60
<i>Polymerweichmacher</i>									
Paraplex G 54	85	10	105	25	150	20	130	7	100
Plastolein 9765	109	7	125	23	165	25	180	2	120
Flexol 4 GO	54	55	150	60	160	43	110	10	70
<i>Epoxyweichmacher</i>									
Paraplex G 62	70	2	85	18	110	18	110	35	180
Hausen P 206	68	3	75	15	100	12	95	48	190
<i>Sulfonsäureester</i>									
Mesamoll	62	10	75	5	70	7	75	3	70
<i>Phosphorsäureester</i>									
Trikresylphosphat	76	25	150	18	100	23	140	< 1	80
Diphenylkresylphosphat	67	38	170	40	180	55	<i>D</i> < 100%	2	80
Diphenyloctylphosphat	48	38	110	12	60	10	60	1	57
Trioctylphosphat	53	17	75	5	60	3	59	1	63

verseifbaren Weichmachern sind etwas unerwartet auch das Dioctylphthalat und das Didecylphthalat bemerkenswert beständig.

Die Behandlung mit der 2-n KOH stellt eine stärkere Beanspruchung der Folie dar. Hier zeigt es sich, daß die verseifungsfesten Phosphate mit Ausnahme von Trioctylphosphat durchaus nicht zu den günstigsten Ergebnissen führen. Es sind wieder die Phthalsäureester längerkettiger verzweigter Alkohole, die ziemlich hohe Resistenz ergeben, neben Mesamoll natürlich, von dem es zu er-

Tabelle 4. Verseifung verschiedener Weichmacher in 0,5-n wäßriger Kalilauge nach 4 Std. bei 100°C

Weichmacher	% verseift
Dibutylphthalat	3
Di-2-äthylhexylphthalat	1,5
Di-2-äthylhexyladipat	1,5
Polyester Paraplex G 54	16

warten war. (Ein paar Versuche, die wir mit 2-n Natronlauge durchführten, ergaben, daß eigenartigerweise die Schädigung der Folien durch dieses Alkali stärker ist.)

Wird zum Vergleich die Spalte herangezogen, die die Extraktion durch 1% Kernseifenlösung angibt, so sieht man, daß die Weichmacherverluste auch hier hoch liegen. Die Oberflächenaktivität der schwachalkalischen Seife wirkt sich also etwa ebenso stark aus wie 2-n Alkali bzw. stärker als 4-n Säure.

Da sich die reinen Weichmacher, wie Tabelle 4 beweist, heterogen in wässrigem Alkali im Gegensatz zu alkoholischem Alkali (DIN 53 404) nur langsam verseifen lassen, kann die Weichmacherverseifung nach DIN 53 404 auch aus diesem Grunde nicht zur Auswahl von Weichmachern für verseifungsfeste Gegenstände aus Weich-PVC herangezogen werden. Man darf also etwas verallgemeinernd feststellen, daß die Beständigkeit einer PVC-Weichfolie von der durch die Konstitution bedingten Extrahierbarkeit und nicht nur von der Verseifbarkeit des Weichmachers abhängt.

Qualitative Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie *

Von D. BRAUN

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

I. Einleitung

Für viele Anwendungsgebiete ist der Einsatz von Kunststoffen ohne die gleichzeitige Verwendung von Weichmachern kaum denkbar. Besondere Bedeutung hat die Weichmachung bei dem in der internationalen Kunststoffpalette immer noch führenden Polyvinylchlorid, wo die Herstellung weichgemachter Artikel etwa drei Viertel der gesamten PVC-Produktion aufnimmt; dementsprechend gehen augenblicklich etwa 70 Gewichtsprozent aller hergestellten Weichmacher in den PVC-Sektor.

Die Zahl aller zur Verwendung als Weichmacher vorgeschlagenen Substanzen ist heute kaum noch zu überblicken; Schätzungen gehen auf etwa 20000. In chemischer Hinsicht gehören die meisten technisch eingesetzten Weichmacher in fünf verschiedene Gruppen: Phthalsäureester, Phosphorsäureester, aliphatische Dicarbonsäureester, Epoxyde und hochmolekulare Weichmacher

(besonders Polymerisate und Polyester). Diese fünf Gruppen machten z.B. in den USA 1962 zusammen mengenmäßig 87% der Weichmacherproduktion aus; die Aufteilung geht aus Abb. 1 hervor, wobei für den

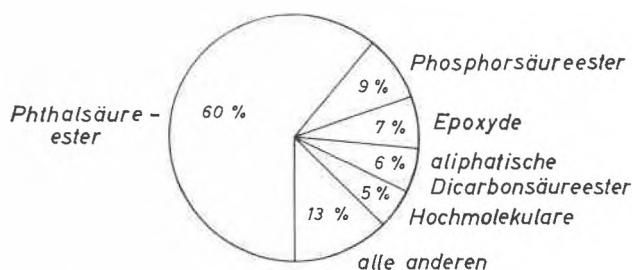


Abb. 1. Aufteilung der Weichmacherproduktion in den USA 1962

Analytiker die Tatsache interessant ist, daß gewichtsmäßig über drei Viertel aller hergestellten Weichmacher Ester sind. – Nach der Statistik der U.S. Tariff Commission entfielen 1962 von der gesamten amerikanischen Weichmacherezeugung von 351000 t fast genau zwei

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Drittel auf 29 chemisch definierte niedermolekulare Substanzen (vgl.¹), die übrigens auch alle zu den Estern gehören. Diese Angaben mögen genügen, um zu zeigen, mit welchen Stoffklassen der Analytiker bei der Untersuchung technischer Weichmacher vor allem zu rechnen hat.

Es ist verständlich, daß bei der großen praktischen Bedeutung der Weichmacher aus vielerlei Gründen Interesse an Methoden zu ihrer analytischen Erfassung besteht. Abgesehen von Rohstoffprüfungen und Qualitätskontrollen spielt z. B. die Untersuchung von Kunststoffen auf die bei der Verarbeitung verwendeten Weichmacher eine wichtige Rolle, nicht zuletzt im Zusammenhang mit dem Einsatz von weichgemachten Kunststoffartikeln für Verpackungszwecke, wo die Erfassung etwaiger gesundheitsschädlicher Stoffe in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt hat.

Methodisch ist die qualitative Analyse von Weichmachern in den letzten Jahren durch die Entwicklung chromatographischer Verfahren wesentlich vereinfacht worden. Außer der Dünnschichtchromatographie kommen dabei die Säulenchromatographie, die Papierchromatographie und die Gaschromatographie in Betracht. Nachfolgend soll der Stand der Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie besprochen werden; die mit den anderen Verfahren bisher erzielten Ergebnisse sind an anderer Stelle ausführlich dargestellt² und sollen deshalb hier nur kurz zusammengefaßt werden, soweit sie sich auf die direkte Analyse der chemisch unveränderten Weichmacher beziehen; zunächst nicht berücksichtigt wird hier die Identifizierung der Verseifungsprodukte von Weichmachern.

Die Säulenchromatographie von Weichmachern ist in der Literatur nur sehr selten beschrieben worden; daraus und aus einigen eigenen Versuchen ergibt sich, daß es prinzipiell möglich ist, Trennungen von Weichmachern an Säulen aus anorganischen Materialien, wie Kieselgel, zu erreichen. Für die praktische Anwendung derartiger Verfahren wäre jedoch eine wesentliche Steigerung der Trennschärfe und die Entwicklung einfacherer Nachweismethoden für die eluierten Substanzen unbedingt erforderlich. Nachdem in den letzten Jahren aber die Dünnschichtchromatographie als eine Art «Chromatographie an offenen Säulen» zu einer bequemen und raschen Arbeitsmethode entwickelt wurde, scheint es heute für analytische Zwecke kaum noch lohnend, die Säulenchromatographie zur Weichmacheranalyse heranzuziehen.

Die Papierchromatographie hat überraschenderweise zur direkten Trennung und Identifizierung von Weichmachern bisher ebenfalls nur wenig Anwendung gefunden. In der Literatur liegen lediglich zwei Arbeiten vor, die sich beide mit der Trennung von Weichmachern für Polyvinylchlorid auf mit PVC imprägniertem Papier

befassen^{3,4}. Die Chromatographie auf nicht vorbehandeltem Papier brachte keine befriedigenden Ergebnisse; die Trenneffekte sind der Dünnschichtchromatographie keinesfalls überlegen, dagegen ist die Herstellung des imprägnierten Papiers umständlicher als die Herstellung von Dünnschichtchromatographieplatten; die Anfärbung der Weichmacherflecken nach der Trennung auf dem Papier ist nicht immer ganz einfach. Besonders nachteilig dürften aber die – verglichen mit der Dünnschichtchromatographie – recht langen Laufzeiten sein. Aus allen diesen Gründen bietet auch die Papierchromatographie der Weichmacher keine praktischen Vorteile gegenüber den bewährten dünnschichtchromatographischen Verfahren.

Die Gaschromatographie von Weichmachern ist schon wegen der hohen Siedepunkte der meisten in Frage kommenden Substanzen problematisch. In der Literatur ist besonders die Chromatographie von Weichmachern vom Estertyp beschrieben worden⁵; erforderlich sind allerdings Arbeitstemperaturen von etwa 300°C, womit sich dann recht befriedigende Trenneffekte erzielen lassen. Z. B. können die Phthalsäureester von 2-Äthylhexylalkohol, 2-Äthylbutylalkohol und *n*-Butylalkohol infrarotspektroskopisch nicht unterschieden werden; im Gaschromatogramm sind die drei Komponenten dagegen glatt trennbar. Mit steigendem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanzen wird die Trennung allerdings schlechter, und die Peaks werden immer breiter und unschärfer. Man sollte deshalb wohl besser mit Temperaturprogrammierung arbeiten, worüber bisher jedoch keine Erfahrungen vorliegen. In komplizierten Fällen wird aber nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen die gaschromatographische Analyse der Verseifungsprodukte der Weichmacher vorzuziehen sein, da hierbei die Zuordnung der Peaks meist einfacher ist. Schließlich sind Aufwand und Kosten der Gaschromatographie nicht unerheblich, was die Anwendbarkeit dieser Methode begrenzt.

Demgegenüber ist die Dünnschichtchromatographie von Weichmachern ein rasch arbeitendes und verhältnismäßig einfaches Hilfsmittel zu ihrer Erkennung. Äußerlich ähnelt die Dünnschichtchromatographie der Papierchromatographie, wobei jedoch an Stelle von Papier dünne Schichten meist anorganischer Materialien verwendet werden, die zur besseren Handhabung auf Glasplatten aufgetragen sind. Viel benutzt wird besonders Kieselgel, dem kleine Gipsmengen zugesetzt sind; durch das Abbinden des Gipses nach dem Ausstreichen der mit Wasser angeteigten Mischung wird die Haftung der Schichten auf den Platten verbessert. Für die Herstellung der Platten und die Durchführung der Chromatographie sind verschiedene geeignete Geräte im Handel.

¹ E. W. LINES und T. F. MOONEY, *Mod. Plastics* 41 (Sept. 1963) 126.

² D. BRAUN, *Series Advances in Chemistry*, im Druck.

³ W. BURNS, *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 599.

⁴ A. GUDE, *Kunststoffe* 52 (1962) 679.

⁵ J. S. LEWIS und H. W. PATTON, in *Gaschromatography*, herausgegeben von V. J. COATES, H. J. NOBELS und I. S. FAGERSON, Academic Press, New York 1958.

Unsere eigenen Untersuchungen zur Analyse von Weichmachern beschäftigten sich zunächst besonders mit der direkten Identifizierung unbekannter Weichmacher und mit der Trennung von Gemischen. Wir konnten schon vor einiger Zeit zeigen⁶, daß sich dünn-schichtchromatographisch zahlreiche technisch verwendete Weichmacher trennen und erkennen lassen. Die hierfür geeigneten Verfahren wurden inzwischen weiterentwickelt, doch ergab sich im Laufe der Untersuchungen, daß bei der Vielzahl oft recht verschiedenartiger Substanzen, die in der Praxis vorkommen können, die direkte Identifizierung allein nicht immer zur absolut sicheren und vollständigen Charakterisierung unbekannter Weichmacher oder Weichmachergemische ausreicht. Es müssen daher in manchen Fällen zusätzlich andere Verfahren herangezogen werden. Hier bietet sich in erster Linie die Möglichkeit an, durch chemische Umwandlungen aus den Weichmachern zur dünn-schichtchromatographischen Trennung geeigneter Reaktionsprodukte herzustellen. Da – wie bereits erwähnt – der ganz überwiegende Teil der in der Praxis verwendeten Weichmacher chemisch zu den Estern gehört, war es naheliegend, Methoden zur dünn-schichtchromatographischen Analyse ihrer Verseifungsprodukte zu entwickeln. Damit ist es jetzt möglich, auf diesem Wege die als Komponenten verseifbarer Weichmacher in Frage kommenden Säuren, Phenole und Alkohole zu trennen und daraus auf die vorliegenden Weichmacher zu schließen.

II. Direkte dünn-schichtchromatographische Identifizierung von Weichmachern

Der direkte dünn-schichtchromatographische Nachweis von Weichmachern wurde schon vor einigen Jahren von PEEREBOOM⁷ und von BRAUN⁶ beschrieben. PEEREBOOM untersuchte besonders Weichmacher, die in den USA zur Verwendung in Lebensmittelverpackungen zugelassen sind; er benutzte als Elutionsmittel Mischungen aus Isooctan und Äthylacetat oder Benzol und Äthylacetat bzw. Dibutyläther und Hexan. Zum Erkennen der Flecken setzte er den Schichten bei der Herstellung eine kleine Menge eines wasserlöslichen Fluoreszenzindikators zu, so daß die Flecken im UV-Licht erkennbar wurden. Bei unseren eigenen Versuchen bevorzugen wir aus praktischen Gründen Methylenchlorid als Elutionsmittel.

Zum Erkennen der Flecken eignet sich fast in allen Fällen das Besprühen mit einer Lösung von Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, wodurch beim anschließenden Erwärmen der Platten auf 120°C dunkle Flecken auf hellem Grund entstehen. Daneben sind auch andere Reagentien zum Besprühen geeignet; sie liefern zum Teil charakteristisch gefärbte Flecken und sind so

Tabelle 1
Erkennung von Weichmachern auf Kieselgel-G-Platten

Reagens	Zusammensetzung	Bemerkung
Antimonpentachlorid	20 Volum-% SbCl ₅ in CCl ₄	Erwärmen auf 120°C; braune Flecken auf hellem Grund, eventuell im UV betrachten; unspezifisch
Jod	Dampf von einigen Körnchen Jod in Glastrog	Einige Minuten eintauchen; braune Flecken; unspezifisch
Diazoniumreagens	0,8 g <i>p</i> -Nitroanilin in 250 ml Wasser, dann 20 ml 25-prozentige HCl dazu und mit 5-prozentigem NaNO ₂ bis zur Farblosigkeit diazotieren	Platten besprühen mit 0,5-n alkoholischer KOH, 15 Min. bei 60°C trocknen, dann mit Reagens besprühen. Gelbe bis orangefarbene Flecken auf hellem Grund; besonders für Phosphorsäureester
Resorcinlösung	20-prozentige alkoholische Resorcinlösung, der etwas ZnCl ₂ zugesetzt ist	Nach Besprühen 10 Min. auf 150°C erhitzen, mit 4-n H ₂ SO ₄ besprühen, wieder 20 Min. auf 120°C erwärmen, dann mit 40-prozentiger KOH besprühen; orangefarbene Flecken auf gelbem Grund; besonders für Phthalsäureester

ein weiteres Hilfsmittel zur Identifizierung. Einige Anfärbereagentien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. An Stelle von Antimonpentachlorid besonders vorteilhaft ist die Anfärbung mit Joddampf; die Flecken erscheinen dann deutlich erkennbar braun gefärbt. Nach dem Markieren durch Umranden der Flecken mit einer Nadel kann man das anhaftende Jod an der Luft verdampfen lassen, so daß die Platten wieder farblos werden. Anschließend können die Flecken abgekratzt und zu weiteren Untersuchungen, z.B. Farbreaktionen oder zur Aufnahme von IR-Spektren, herangezogen werden.

Die R_F -Werte einiger besonders wichtiger Weichmacher sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß sich die R_F -Werte der niedermolekularen Weichmacher je nach deren Aufbau mehr oder weniger

Tabelle 2. Dünn-schichtchromatographie wichtiger Weichmacher auf Kieselgel G; Elutionsmittel: Methylenchlorid

Dimethylphthalat	0,51	Dinonyladipat	0,44
Dihetylphthalat	0,69	Adipinsäurepolyester	0,02
Dihexylphthalat	0,80	Dibutylsebazat	0,41
Diäthylphthalat	0,86	Diäthylsebazat	0,61
Di-2-äthylhexylphthalat	0,85	Di-2-äthylhexylsebazat	0,61
Didecylphthalat	0,85	Sebazinsäurepolyester	0,02
Dioctadecylphthalat	0,84	Triäthylcitrat	0,12
Triäthylphosphat	0,23	Tributylcitrat	0,14
Diphenyloctylphosphat	0,42	Acetyltriäthylcitrat	0,15
Triphenylphosphat	0,47	Acetyltributylcitrat	0,24
Diphenylkresylphosphat	0,51	Acetyltri-2-äthylhexylcitrat	0,46
Triphenylphosphat	0,53	Glycerintriacetat	0,13
Diäthyladipat	0,42		
Di-2-äthylhexyladipat	0,44		

⁶ D. BRAUN, *Kunststoffe* 52 (1962) 2.

⁷ J. W. PEEREBOOM, *J. Chromatogr.* 4 (1960) 323.

deutlich unterscheiden; z. B. lassen sich die Phthalsäureester niederer Alkohole gut trennen, während die Ester mit länger-kettigen Alkoholen nur sehr wenig verschiedene R_F -Werte besitzen. Ähnliches gilt auch für andere homologe Reihen; Ester isomerer linearer und verzweigter Alkohole sind ebenfalls dünn-schichtchromatographisch meist nicht trennbar. Hochmolekulare Weichmacher wandern erwartungsgemäß nicht, sondern bleiben am Startpunkt zurück.

Für die Untersuchung von Weichmachern, die in weichgemachten Kunststoffen vorliegen, eignet sich besonders die Extraktion mit Benzol oder Äther, sofern darin das Polymere nicht gelöst wird. Die Extrakte können dann direkt aufgetragen werden; die Größe der Flecken nach dem Eluieren nimmt mit steigendem Weichmachergehalt zu, gleichzeitig steigen allerdings auch die R_F -Werte etwas an, so daß bei hohen Weichmacherkonzentrationen und großen Flecken eine zweite Probe mit stärkerer Verdünnung chromatographiert werden muß. Mit Hilfe von Vergleichsproben wird auf diese Weise auch eine halbquantitative Abschätzung der im Polymeren vorliegenden Weichmacherkonzentration möglich.

III. Analyse der Bestandteile verseifbarer Weichmacher

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, ist die Dünnschichtchromatographie allein nicht in allen Fällen zur eindeutigen Entscheidung über die chemische Natur eines unbekannten Weichmachers geeignet. Hier hilft die Analyse der Verseifungsprodukte weiter; Säuren und Phenole können als solche dünn-schichtchromatographiert werden, während zur Erkennung der Alkoholkomponenten die Chromatographie ihrer 3,5-Dinitrobenzoesäureester erforderlich ist.

1. Nachweis der Säuren

Die dünn-schichtchromatographische Identifizierung von Säuren ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Nach BRAUN und GEENEN⁸ lassen sich die aliphatischen Dicarbonsäuren von Oxalsäure bis Sebacinsäure und verschiedene andere, für die Weichmachernalyse wichtige Säuren auf Kieselgel G trennen, wobei als Elutionsmittel ein Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak dient. Als Indikator zum Anfärben eignet sich Bromkresolgrün. – Nach KNAPPE und PETERI⁹ ist es für höhere aliphatische Dicarbonsäuren günstiger, Kieselgelplatten zu verwenden, die mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniert sind. Dieses Verfahren eignet sich nach unseren Befunden auch für die Trennung einiger anderer, in Weichmachern vorkommender Säuren (siehe Abb. 2). Die zugehörigen R_F -Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

⁸ D. BRAUN und H. GEENEN, *J. Chromatogr.* 7 (1962) 56.

⁹ W. KNAPPE und D. PETERI, *Z. anal. Chem.* 188 (1962) 188.

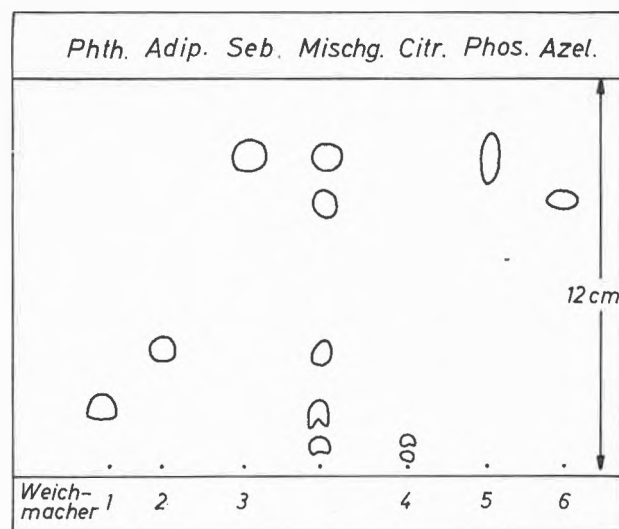


Abb. 2. Dünnschichtchromatographische Trennung von Säuren aus verseiften Weichmachern auf mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniertem Kieselgel G. Verwendete Weichmacher:

- 1 Phthalsäuredidecylester
- 2 Adipinsäuredinonylester
- 3 Sebacinsäuredioctylester
- 4 Acetyl-(tri-2-äthylhexyl)-citrat
- 5 Diphenyloctylphosphat
- 6 Azelainsäuredi-2-äthylhexylester

Tabelle 3. R_F -Werte von Säuren bei der Dünnschichtchromatographie auf mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniertem Kieselgel G (Arbeitsbedingungen siehe bei KNAPPE und PETERI⁹)

Citronensäure	0,07	Azelainsäure	0,70
Phthalsäure	0,16	Sebacinsäure	0,81
Adipinsäure	0,31	Phosphorsäure	0,75 bis 0,85

2. Nachweis von Phenolen

Für den Nachweis phenolischer Komponenten in Weichmachern mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie lagen keine direkt anwendbaren Arbeitsvorschriften in der Literatur vor. Beschrieben ist die Trennung mehrerer Phenole und Phenolcarbonsäuren auf Kieselgel G (Merck), wobei als Elutionsmittel Benzol oder Benzol-Methanol-Gemische verwendet wurden^{10, 11}. Es erwies sich jedoch für unsere Zwecke als günstiger, mit imprägnierten Schichten zu arbeiten. Zuerst wurde in Anlehnung an ein papierchromatographisches Verfahren versucht, die wichtigsten Phenole, die in Weichmachern vorkommen können, auf Kieselgel zu trennen, das vorher mit Calciumchloridlösung imprägniert worden war. Es ergab sich aber im Laufe der Untersuchungen, daß es zweckmäßiger ist, die Schichten mit einer Mischung aus Aceton und Formamid (2:1 Volumteile) zu imprägnieren und als Elutionsmittel eine Mischung aus 55 Volumteilen Methylenchlorid und 45 Volumteilen Cyclohexan zu verwenden. Zum Erkennen der Flecken

¹⁰ G. PASTUSKA, *Z. anal. Chem.* 179 (1961) 355.

¹¹ G. PASTUSKA und J. H. PETROWITZ, *Chemiker-Ztg.* 86 (1962) 311.

werden die Platten mit einer diazotierten Benzidinlösung besprüht, wodurch sehr beständige Anfärbungen erzielt werden. Die genauen Arbeitsbedingungen und die R_F -Werte der wichtigsten Phenole sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben¹².

Phenolische Bestandteile kommen hauptsächlich in Weichmachern vor, die Ester der Phosphorsäure sind. Zur qualitativen Weichmacheranalyse genügt es – trotz der bekannten schwierigen Verseifbarkeit von derartigen Phosphorsäureestern –, die Analysesubstanz drei Stunden mit 1-n alkoholischer Kalilauge zu kochen. Zur Abtrennung der relativ großen Salzmengen wird die alkalische Verseifungslösung mit einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR 120, H-Form) bis zur neutralen Reaktion geschüttelt und dann direkt zur Chromatographie auf die Platten aufgetragen. Ein Beispiel für die Dünnschichtchromatographie einiger verseiften technischer Phosphorsäureester zeigt Abb. 3.

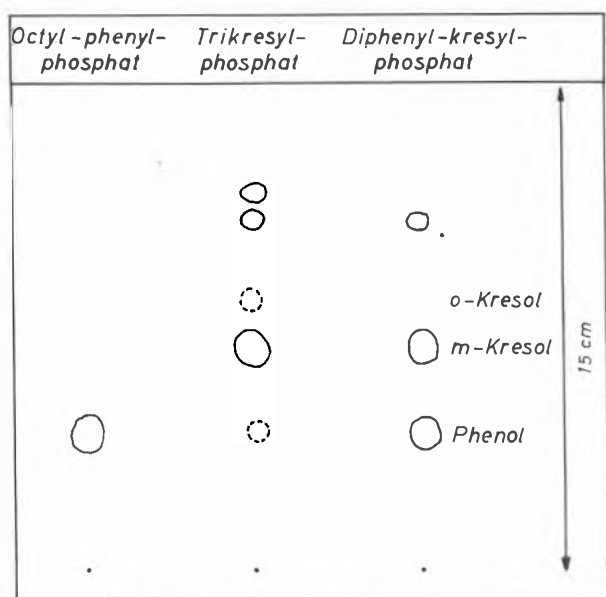


Abb. 3. Dünnschichtchromatographische Trennung von Phenolen aus verseiften Weichmachern auf formamid-imprägniertem Kieselgel G

3. Nachweis von Alkoholen

Im Gegensatz zu den Phenolen lassen sich die bei der Verseifung von Estern entstehenden Alkohole direkt nur gaschromatographisch identifizieren. Für die Trennung und Identifizierung von Alkoholen mit Hilfe der Papier- oder Dünnschichtchromatographie ist die vorherige Überführung in geeignete Derivate erforderlich; hierzu dienen meist die 3,5-Dinitrobenzoesäureester oder auch die sauren Halbestere der 3-Nitrophthalsäure oder der Diphensäure. – Die dünnschichtchromatographische Trennung von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern verschiede-

ner Alkohole wurde schon von DHONT und DE ROOY¹³ beschrieben; als Elutionsmittel verwendeten sie eine 1:1-Mischung von Benzol und Petroläther (Kp. 60 bis 80°C). – Für die Weichmacheranalyse hat sich als sehr vorteilhaft die direkte Umesterung der betreffenden Weichmacher mit 3,5-Dinitrobenzoesäure erwiesen, was bei 150°C in Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure in etwa 30 Minuten gelingt. Durch die Umesterung läßt sich die sonst erforderliche vorherige Verseifung der Weichmacher und die Isolierung der entstandenen Alkohole umgehen; außerdem braucht dann für die Herstellung der Ester nicht das sonst immer frisch zu bereitende 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verwendet zu werden. Die aus der Umesterung entstandenen Ester werden mit Äther aufgenommen und auf Kieselgel G dünn-schichtchromatographiert. Als Elutionsmittel dient ein Gemisch aus 150 Volumteilen Benzol und 1 Volumteil Essigsäuremethylester. Die Trennung dauert für eine Laufstrecke von 10 cm etwa 25 bis 30 Minuten. Die Flecken lassen sich durch Besprühen mit einer 0,5prozentigen Lösung von Rhodamin B in Alkohol erkennen.

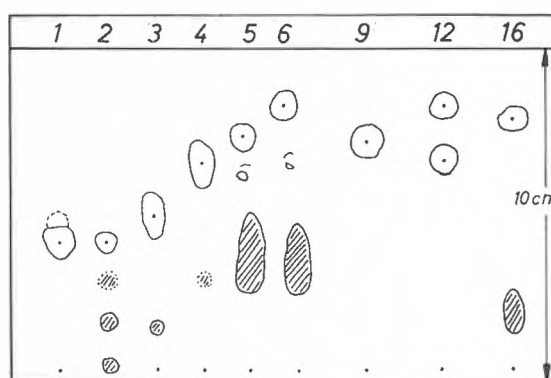


Abb. 4. Dünnschichtchromatographie von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern aus Weichmachern:

- 1 Dimethylphthalat
- 2 Methylacetylricinoleat
- 3 Triäthylcitrat
- 4 Dibutylphthalat
- 5 Dihexylphthalat
- 6 Di-n-octylsebazat
- 9 Dicyclohexylphthalat
- 12 Benzyl-octyladipat
- 16 Diphenyloctylphosphat

(Kieselgel G, Elutionsmittel: Benzol/Methylacetat [150 + 1 Volumteil])

In Abb. 4 sind die Chromatogramme der Reaktionsprodukte der Umesterung einer Reihe verschiedener Weichmacher zu sehen. Tabelle 4 enthält die R_F -Werte von Dinitrobenzoesäureestern einiger für die Weichmacheranalyse wichtiger Alkohole. Man erkennt daraus, daß die Umesterung für die Erkennung der Alkoholkomponente in praktisch allen gängigen Weichmachertypen geeignet ist.

¹² D. BRAUN und G. VORENDOHRE, *Z. anal. Chem.* 207 (1965) 26.

¹³ J. H. DHONT und C. DE ROOY, *Analyst* 86 (1961) 527.

Tabelle 4. Dünnschichtchromatographie von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern auf Kieselgel G

Elutionsmittel	150 Volumteile Benzol 1 Volumteil Methylacetat
Ester	R_F
Methyl-	0,40
Äthyl-	0,49
Butyl-	0,65
n-Hexyl-	0,73
n-Octyl-	0,80
2-Äthylhexyl-	0,81
n-Decyl-	0,81
Cyclohexyl-	0,68
Benzyl-	0,63
Glycerin-	0,05

IV. Gang der Weichmacheranalyse

Die hier beschriebenen dünn-schichtchromatographischen Methoden ermöglichen für die meisten technischen Weichmacher – jedenfalls soweit sie verseifbar sind – eine verhältnismäßig einfache und rasche Identifizierung. Häufig wird dabei neben der direkten Chromatographie auch die Verseifung einer Probe mit alkoholischer Kalilauge erforderlich sein, wonach dann in getrennten Arbeitsgängen auf Säuren und Phenole geprüft werden muß. Für den Alkoholnachweis ist dagegen die Umesterung mit 3,5-Dinitrobenzoesäure notwendig.

Wenn auch in manchen speziellen Fällen nur mit größerem Aufwand und unter Heranziehen weiterer Prüfungen eine eindeutige Identifizierung zu treffen sein wird, so dürften doch die hier beschriebenen Verfahren für die Erkennung fast aller häufiger vorkommenden Weichmacher ausreichen.

V. Experimentelles

Die Herstellung der Dünnschichtchromatographieplatten erfolgt mit den von STAHL beschriebenen Geräten (Hersteller: Firma C. Desaga, Heidelberg). 30 g Kieselgel G (Merck) werden mit 60 ml Wasser angerührt und wie üblich aufgestrichen. Dann werden die Platten 30 Minuten bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und bis zum Gebrauch im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Chromatographie der Weichmacher werden etwa 2 mm³ einer 5 prozentigen Lösung in Benzol oder Äther mittels einer Blutzuckerpipette aufgetragen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels (eventuell mit Hilfe eines Föhns) wird wie üblich aufsteigend chromatographiert mit Methylenchlorid; als Laufstrecke genügen 10 cm, wofür etwa 20 bis 45 Minuten erforderlich sind. Anfärbereagentien siehe Tabelle 1.

Nachweis der Säuren: Je 2 g der betreffenden Weichmacher werden mit 50 ml 1-n alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 3 bis 4 ml der Lösung (gegebenenfalls zusammen mit etwas ausgefallenem Salz) mit einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR 120, H-Form) versetzt, bis die Lösung neutral reagiert. Dann wird wie beschrieben auf Kieselgel G⁸ oder auf mit Polyäthylenglykol M1000 imprägniertem Kieselgel G⁹ chromatographiert.

Nachweis der Phenole: Arbeitsbedingungen siehe bei BRAUN und VORENDOHRE¹².

Nachweis der Alkohole: 2 ml der zu untersuchenden Weichmacher werden mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 1,5 g 3,5-Dinitrobenzoesäure 30 Minuten im Ölbad auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 25 ml Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 25 ml 5 prozentiger SodaaLösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers kristallisiert das entstandene 3,5-Dinitrobenzoat manchmal direkt aus und kann eventuell durch Umkristallisieren gereinigt werden. Bleibt nach dem Abdampfen des Äthers ein dunkler, ölgiger Rückstand, so kann dieser mit wenig Äther aufgenommen und direkt chromatographiert werden. Als Elutionsmittel dient ein Gemisch aus 150 Volumteilen Benzol und 1 Volumteil Essigsäuremethylester; die Anfärbung erfolgt am besten durch Besprühen der Platten mit einer 0,5 prozentigen alkoholischen Lösung von Rhodamin B; im UV-Licht sind die Ester dann deutlich als helle Flecken auf rot fluoreszierendem Grund zu erkennen.

Modifiants acryliques pour la transformation des PVC de poids moléculaire moyen ou élevé*

Par J.-M. MARTINY

Minoc S.A.R.L., Paris 8^e (France)

Les PVC de poids moléculaire élevé sont préférés aux PVC de poids moléculaire faible lorsque l'on recherche de bonnes propriétés physiques, et une relative inertie chimique; toutefois nous n'aborderons qu'un aspect de leur emploi: le domaine du PVC rigide.

* Communication présentée au 3^e symposium sur la chimie macromoléculaire, organisée par la Société Suisse des Chimistes le 16/17 octobre à l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich.

La raison de ce choix qui peut paraître a priori arbitraire, est due à l'importance des marchés existants, tels qu'ils ont été décrits par de nombreuses publications récentes. Selon Monsieur M. W. E. SCHEER¹, la consommation du chlorure de polyvinyle en tonnes pour l'année 1963 s'établit comme suit:

¹ *Plastics Today* 20 (1964) 12-6; *Transformation des Plastiques I* (1964) 35-6.

	Consommation totale CPV	Consommation CPV rigide	Tuyaux et accessoires rigides	Feuilles ondulées extrudées	Feuilles et films rigides	Bouteilles
Grande-Bretagne	147 000	18 000	6 800– 9 000	2 300	4 500/ 6 800	900/1300
République Fédérale Allemande	238 000	91 000	27 200–31 800	15 900/18 100	22 600/27 200	
France	159 000	27 000	13 500	4 500/ 6 800		4500
Italie	125 000	50 000	25 000–27 000	4 500/ 6 800		
Bénélux	45 000	15 900	11 500–13 600	2 300/ 4 500		
Japon	340 000	170 000	79 500	22 700	34 000	
			+ 15 900			
Etats-Unis	636 000	27 260	11 360	2 270	11 360	

Or, toujours suivant le même auteur, les estimations de consommation du chlorure de polyvinyle rigide pour la fabrication de feuilles ondulées et de bouteilles, atteindraient les chiffres suivants en 1968 :

bien connus pour leur excellente fluidité et stabilité à la chaleur, il est possible de transformer les résines à haut poids moléculaire et de profiter de leur meilleure stabilité à la chaleur et même par l'addition du Paraloid K-120 N,

	Feuilles ondulées Consommation 1963	Estimation 1968	Bouteilles Consommation 1963	Estimation 1968
Grande-Bretagne	2 300	11 300	900/1400	11 300/ 15 900
République Fédérale Allemande	15 900/18 100	44 000		13 600/ 18 100
France	4 500/ 6 800	22 700	4500	22 700/ 27 200
Italie	4 500/ 6 800	22 700		18 100/ 22 700
Bénélux	2 300/ 4 500	11 300		6 800/ 9 100
Japon	22 700	45 400		18 100/ 22 700
Etats-Unis	2 300	34 000		34 000/ 45 400
Soit pour ces pays	54 500/63 500	181 400	5400/5900	124 600/141 100

Parmi les problèmes qui surgissent lorsque l'on veut utiliser le PVC rigide et que l'on souhaiterait, à cause de ses propriétés mêmes, choisir un PVC de poids moléculaire élevé, celui de la mise en œuvre par calendrage, extrusion, injection ou même post-formage, sera difficile à surmonter et l'on comprendra tout l'intérêt d'un modifiant qui permettrait de résoudre ces difficultés. Ce modifiant, le *Paraloid K-120 N*, est un polymère acrylique, présenté sous la forme d'une poudre fine pour faciliter la dispersion dans la résine du PVC lors du mélange d'ingrédients, de poids spécifique 1,18 et dont l'indice de réfraction est de 1,49. Il est important de noter que ce modifiant, entièrement compatible avec le PVC, a un indice de réfraction extrêmement voisin de celui du PVC même et, de ce fait, permettra de fabriquer des feuilles cristal. Le *Paraloid K-120 N* est souvent utilisé à des concentrations de l'ordre de 5 à 10% par rapport à la résine et il faut mentionner que l'on a parfois obtenu de bons résultats à des concentrations inférieures à 5%. Il est bien connu que la transformation des PVC rigides à base d'homopolymère à haut poids moléculaire est extrêmement difficile et qu'il est pratiquement impossible d'éviter l'apparition de défauts de surface pendant le calendrage et l'extrusion. D'autre part ces résines ont le désavantage de se ramollir dans une large zone de température tout en n'atteignant leur fluidité optimale qu'à des températures telles que leur stabilité est médiocre; aussi, grâce à l'emploi de polymères acryliques,

d'une température de distorsion légèrement plus élevée. Le *Paraloid K-120 N* est utilisé pour le calendrage et permettra d'obtenir une augmentation du brillant et l'élimination des défauts de surface, de bonnes conditions de calendrage même à des concentrations de lubrifiant assez faibles, une amélioration de la résistance au déchirement, une augmentation de la production par suite d'une meilleure fluidité, une meilleure stabilité à la chaleur et à la lumière, une amélioration des propriétés de post-formage des feuilles calendrées.

En dépit d'une tendance à une certaine plastification lors d'une température élevée, aucun effet contraire sur la rigidité ne sera mesurable pratiquement à température ambiante. Il est important de remarquer que la température de distorsion augmente en fonction de la concentration en *Paraloid K-120 N* pour une formule donnée et qu'il en est de même pour la résistance à la flexion bien que le module de flexion décroisse légèrement.

La plupart des avantages rencontrés dans le calendrage sont encore valables pour l'extrusion et l'une des plus importantes applications du *Paraloid K-120 N* est son emploi en conjonction avec un autre type de modifiant destiné à obtenir une résistance au choc, ce qui permet l'extrusion à partir de poudre, évitant ainsi la granulation.

L'influence du *Paraloid K-120 N* sur la résistance au déchirement à chaud devient un facteur extrêmement important lorsque les feuilles de PVC rigide doivent

PVC	K-120 N	Solvent:	Hexane	Benzène	Tetrachlorure de carbone	Ethanol	SO ₄ H ₂ à 50%	NO ₃ H à 50%
100%	0		0,0	48,0	0,0	0,0	0,0	0,0
90%	10		0,0	63,6	0,0	0,0	0,1	0,1
75%	25		0,0	95,5	0,0	0,0	0,1	0,3
50%	50		0,1	128,0	0,6	0,6	0,2	5,8

être formées. En effet, cette opération est effectuée à une température supérieure à la température de ramollissement de la matière et le formage n'est en fait qu'un allongement brutal et localisé; on comprendra aisément qu'une meilleure fluidité et une excellente résistance au déchirement permettront des formages profonds. Pour la même raison, le Paraloid K-120 N sera recommandé lorsque l'on désirera fabriquer des flacons par extrusion-soufflage, en utilisant un PVC de poids moléculaire élevé.

Résistance chimique des résines vinyliques rigides contenant du Paraloid K-120 N

Etant donné que la résistance aux produits chimiques est une propriété essentielle des feuilles rigides et des produits extrudés, différents compounds contenant des quantités variables ont été immergés dans des produits

chimiques tels que Benzène, Hexane, etc... Le tableau suivant montre le pourcentage de changement en poids pour des pourcentages de modifiant de 0, 10, 25 et 50% (voir tableau susmentionné).

Les échantillons ont été immergés deux semaines dans les solvants mentionnés ci-dessus, et une température constante de 78°F (soit 25,6°C) a été maintenue pendant la durée de ces essais.

Si l'on veut se rappeler que les estimations pour l'année 1968 des consommations de PVC rigide destiné à être transformé en plaques ondulées ou bouteilles, atteindront un total de 205 000 t pour l'Angleterre, l'Allemagne, la France, l'Italie et le Bénélux, on comprendra tout l'intérêt que présente l'emploi de modifiant tel que le Paraloid K-120 N car ces 205 000 t de PVC rigide seront, selon toute vraisemblance, des PVC de poids moléculaire moyen ou élevé.

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*

Solution graphique de problèmes de cristallisation simples*

Summary

The solubility of a salt is often indicated in grams of anhydrous salt per 100 g of water. The solubility polytherm expressed in these units allows to read directly on the diagram the amount of salt which can be crystallized out by variation of the temperature, provided that the salt crystallizes in the anhydrous form. Otherwise, or if the solubility is given in grams of anhydrous salt per 100 g of solution, the problem had to be solved hitherto by a numerical calculus. By the graphical methods outlined in this article, the results can be obtained simply and rapidly with sufficient accuracy.

La solubilité d'un sel est indiquée ordinairement en grammes de sel anhydre pour 100 g d'eau ou pour 100 g de solution. Les polythermes de solubilité établies avec ces coordonnées ne permettent pas de trouver directement

la quantité de sel qui cristallise à partir d'une solution donnée, par variation de température uniquement, sauf lorsque le sel cristallise à l'état anhydre et que la solubilité est indiquée pour 100 g d'eau. Dans les autres cas, on est obligé de faire un calcul numérique. Les méthodes ci-dessous permettent d'obtenir les résultats graphiquement avec une précision suffisante.

1. La solubilité est indiquée en g de sel anhydre pour 100 g d'eau; le sel cristallisé est hydraté

Soit :

(S) : poids moléculaire du sel S;
(S, nH₂O) : poids moléculaire du sel S, nH₂O;
(H₂O) : poids moléculaire de H₂O;

* Reçu le 23 novembre 1964.

Quantité d'eau dans 100 g de solution A: $100 - a$.

Quantité d'eau dans 100 g de solution H: $100 - b$.

En partant de 100 g de solution A, on cristallise y g de sel S, nH_2O renfermant x g de S.

La quantité d'eau retirée sous forme d'eau de cristallisation est :

$$z = \frac{n(H_2O)}{(S)} \cdot x. \quad (1)$$

La quantité d'eau restant en solution est :

$$100 - a - n(H_2O) \cdot x / (S). \quad (2)$$

A t_1^0 , $(100 - b)$ g H_2O dissolvent b g de S (= solution H); la quantité de S dans la solution finale est

$$\frac{b}{100 - b} [100 - a - n(H_2O) \cdot x / (S)] = u. \quad (3)$$

En se basant sur le bilan de S

$$a = x + u \quad (4)$$

on obtient :

$$x = \frac{100(a - b) \cdot (S)}{100(S) - [(S) + n(H_2O)] b}, \quad (5)$$

où

$$(S) + n(H_2O) = (S, nH_2O). \quad (6)$$

En divisant les deux membres de l'équation (5) par (S, nH_2O) , on obtient :

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100(S) / (S, nH_2O)}{100(S) / (S, nH_2O) - b}. \quad (7)$$

Rappelons que

(S, nH_2O) g de sel hydraté $\rightarrow$ (S) g de sel anhydre; d'où

$$100 \text{ g sel hydraté} \rightarrow \frac{(S)}{(S, nH_2O)} \cdot 100 = q. \quad (8)$$

Dans les coordonnées utilisées (g S pour 100 g $(S + H_2O)$), l'expression (8) donne le point figuratif Q du sel hydraté, situé sur l'ordonnée. En introduisant q dans la relation (7), on obtient :

$$x = \frac{q(a - b)}{q - b} \quad (9)$$

et

$$x/q = (a - b)/(q - b). \quad (10)$$

La résolution graphique de l'équation (10) permet de trouver x et ensuite y par une construction analogue à celle utilisée pour le problème précédent (voir fig. 2, construction en trait plein).

2.2. On cristallise un sel anhydre

Soit :

a = g de S pour 100 g de solution A initiale (saturée ou non),

c = g de S dans solution finale H', saturée en un sel anhydre.

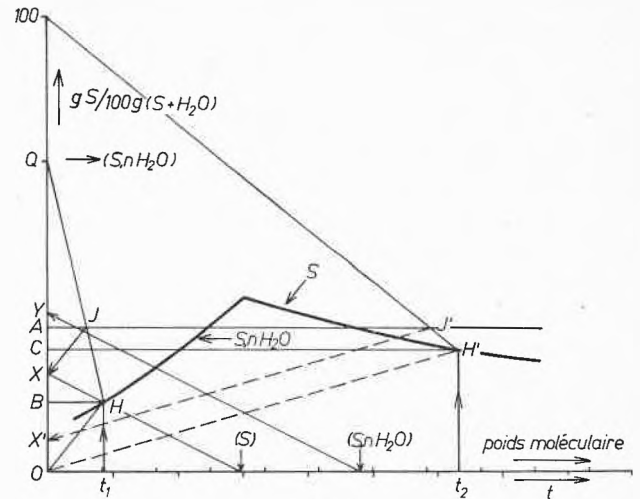


Fig. 2

La solution initiale contient $(100 - a)$ g H_2O qui restent entièrement en solution après cristallisation de x' g de sel anhydre.

A t_2^0 , $(100 - c)$ g H_2O dissolvent c g de S (= solution H'); la quantité de S dissoute par $(100 - a)$ g H_2O est donc :

$$\frac{c}{100 - c} \cdot (100 - a) = u'. \quad (1)$$

Le bilan de S

$$a = x' + u' \quad (2)$$

conduit à

$$x' = \frac{100(a - c)}{100 - c} \quad (3)$$

d'où

$$x'/100 = (a - c)/(100 - c) \quad (4)$$

la valeur de 100 marque le point représentatif du sel anhydre S dans les coordonnées choisies (g sel anhydre pour 100 g $[S + H_2O]$); l'échelle de l'ordonnée s'arrête d'ailleurs à cette valeur. Dans la fig. 2, la construction de x' est indiquée en traits interrompus (on a admis que le sel anhydre cristallise par élévation de la température; dans le cas contraire, le principe de la construction reste le même). On relie le point représentant la solution saturée finale avec le point 100 de l'ordonnée, trouve l'intersection J' avec la parallèle à l'abscisse par A (A donne la concentration de la solution initiale) et trouve x' en traçant la parallèle à $H'O$ par J' .

2.3. Il y a cristallisation de glace

Pour que cette étude soit complète, considérons encore le cas où il y a cristallisation de glace par refroidissement d'une solution diluée.

On a 100 g de solution diluée D avec d g de S et $(100 - d)$ g H_2O ; par refroidissement à $-t_2^0$, on obtient v g glace.

Il reste $(100 - v)$ g de solution G avec d g de S et $(100 - d - v)$ g H_2O .

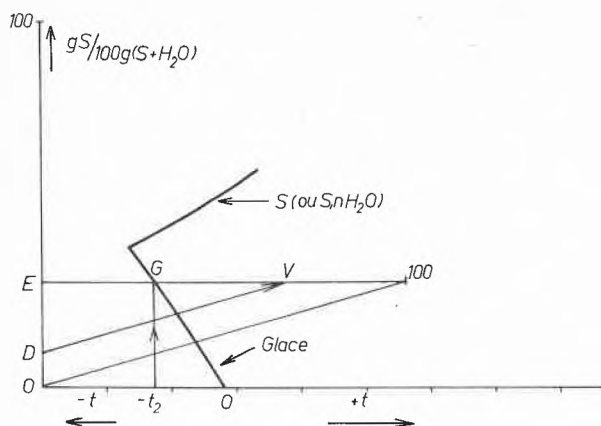


Fig. 3

Le point figuratif de la solution G est situé sur la branche cryoscopique de la polytherme de solubilité. Dans les coordonnées du diagramme, la composition de la solution G est e g de S et $(100 - e)$ g H_2O .

On a donc pour

$$d \text{ g S} \rightarrow (100 - d - v) \text{ g H}_2\text{O}$$

$$e \text{ g S} \rightarrow \frac{(100 - d - v) \cdot e}{d} = (100 - e) \text{ g H}_2\text{O} \quad (1)$$

d'où la quantité de glace cristallisée

$$v = \frac{100(e - d)}{e} \quad (2)$$

La résolution graphique d'une telle équation est classique (voir fig. 3). On utilise une échelle auxiliaire partant de E (= point représentant la valeur e sur l'ordonnée) et trace une parallèle à la droite O — 100 par D; l'intersection sur l'échelle auxiliaire donne la valeur de v .

A. MERBACH et G. BRUNISHOLZ

Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université Lausann

Chronique Chronik Cronaca

† Dr. Ernst Schenker. Kurz vor seinem 77. Geburtstag ist in Basel Dr. h. c. Dipl.-Ing. ERNST SCHENKER gestorben. Dr. SCHENKER trat 1915 als Ingenieur in die Firma Lonza AG ein, wurde 1923 technischer Direktor, danach 1942 Generaldirektor und 1946 Delegierter und Mitglied des Verwaltungsrates dieser Firma. In Anerkennung seiner Verdienste um die Förderung der chemischen Forschung und Industrie verlieh die ETH ihm 1947 die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber.

† Dr. Albert Caflisch. Am 14. Januar 1965 starb Dr. iur. ALBERT CAFLISCH, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel. Der Verstorbene wurde 1946 in den Verwaltungsrat der F. Hoffmann-La Roche gewählt. Ein Jahr später erfolgte seine Wahl als Vizepräsident, und 1952 übernahm Dr. CAFLISCH als Präsident und Delegierter die oberste Leitung der Firma. Daneben stellte er auch an der schweizerischen und ausländischen Unternehmungen als Verwaltungsratsmitglied seine umfassenden Kenntnisse und Erfahrungen in Finanz- und Wirtschaftsfragen zur Verfügung.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. KURT MÜHLETHALER, bisher Extraordinarius für Elektronenmikroskopie, wurde zum ordentlichen Professor für Molekularbiologie zytologischer Richtung, befördert.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat PD Dr. DANIEL KRUMMENACHER zum außerordentlichen Professor für Geochemie und Geochronologie ernannt.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat hat Prof. Dr. GEORGES BRUNISHOLZ zum Direktor des Laboratoriums für

anorganische und analytische Chemie ernannt und betraute ihn mit dem Unterricht für anorganische und analytische Chemie für Ingenieur-Chemiker, Chemiker und Pharmazeuten. Professor BRUNISHOLZ wurde damit Nachfolger von Prof. Dr. R. FLATT. Außerdem ernannte der Staatsrat Dr. PIERRE FECHOTTE zum außerordentlichen Professor und Vizedirektor des Laboratoriums für anorganische und analytische Chemie und übertrug ihm den bis dahin von Professor BRUNISHOLZ geleiteten Unterricht in anorganischer und analytischer Chemie für Medizinstudenten. — Dr. TINO GÄUMANN wurde zum Direktor des Instituts für physikalische Chemie und zum Inhaber des Lehrstuhls für physikalische Chemie ernannt. Dr. GÄUMANN war bisher Mitarbeiter des Laboratoriums für physikalische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Dieselmedaille. Dr. K. SPONSEL, Düsseldorf, erhielt für seine wissenschaftlichen und technischen Leistungen auf dem Gebiet der wasserlöslichen Cellulosederivate, die eine völlige Wandlung der Anwendungstechnik auf dem Anstrich-, Schlichte-, Seifen-, Emulsions- und Vliesgebiet schufen, die Dieselmedaille in Gold.

Davy-Medaille. Die Royal Society of London verlieh die Davy-Medaille an Prof. Dr. M. CALVIN, Berkeley, Nobelpreisträger für Chemie 1961, für seine bahnbrechenden Arbeiten in Chemie und Biologie, insbesondere die Untersuchung der Photosynthese.

John-Gambel-Kirkwood-Award. Die American Chemical Society hat Dr. R. F. MULLIKEN, emeritierter Professor der Universität von Chicago, den John-Gambel-Kirkwood-Award zuerkannt für seine grundlegenden Beiträge auf dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 18. Februar: Prof. Dr. A. HOREAU (Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Paris), Détermination des configurations par dédoublement partiel. – 4. März: Prof. Dr. W. PFLEIDERER (Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart), Reaktivität und aromatischer Charakter sechsgliedriger Stickstoff-Heterozyklen.

Berner Chemische Gesellschaft. 19. Februar: Dr. P. JOLLÈS (Laboratoire de Chimie Biologique, Paris), Chemie und Biochemie der Lysozyme.

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. Februar: Prof. Dr. A. FAVA (Istituto di Chimica Generale, Università di Perugia), Stereochemistry of Ion-pair Return Associated with Isomerization of *p*-Chlorobenzhydryl Thiocyanate.

Photographisches Kolloquium der ETH in Zürich. 18. Februar: Dr. M. HERZBERGER (ETH, Zürich), Superachromatische Korrektur und superachromatische Linsen.

Société chimique de Genève. 17 février: M. le professeur E. KELLENBERGER (Université de Genève), L'étude au microscope électronique de macromolécules d'importance biologique. – 19 février: M. le docteur H. R. OSWALD (Université de Berne), Microscopie électronique: Applications en chimie minérale. – 5 mars: M. le docteur GUY PANNETIER (Professeur à la Sorbonne, Paris), Applications de diverses méthodes physico-chimiques à l'étude du corps solide.

Section de chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 3 mars: M. le docteur PIERRE JOLLÈS (Directeur de recherches, Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris), Chimie et Biochimie des Lysozymes (17 h. 30, Auditoire XI, Ecole de Chimie, Lausanne).

Wasser und Luft in der Raumplanung. Unter diesem Generalthema wird vom 1. bis 4. März 1965 parallel zu der «Pro-Aqua»-Fachmesse für Wasser, Abwasser, Müll und Luft in den Räumen der Schweizer Mustermesse in Basel die 3. «Pro-Aqua»-Fachtagung durchgeführt. Gleich wie die Tagung von 1961, an der sich über 600 Fachleute aus Europa und Übersee beteiligten, steht sie unter der Leitung von Prof. Dr. OTTO JAAG, Zürich. Die Vorträge des ersten Tages befassen sich mit der Beseitigung nicht fäulnisfähiger Industrieabfälle, mit der Entgiftung flüssiger Konzentrate und der Abfallbeseitigung in Havariiefällen. Der zweite Tag ist den Problemen der Wasser- und Lufthygiene bei Energieerzeugungsanlagen (Wasserkraftwerken, thermischen Kraftwerken und Atomenergieanlagen) gewidmet. In den Vorträgen des dritten und vierten Tages werden sodann die Erfordernisse großräumiger und langfristiger Planung der Trink- und Brauchwasserversorgung behandelt. Das Programm der Fachtagung wird am 5. März mit Exkursionen abgeschlossen, während die Fachmesse bis und mit Sonntag, den 7. März, geöffnet bleibt. Weitere Auskunft erteilt das Sekretariat «Pro Aqua», Postfach, 4000 Basel 21.

Fremdstoffe in Nahrungsmitteln. Die Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften, die Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung, die Schweizerische Gesellschaft für Präventivmedizin und die Eidgenössische Kommission für Volksernährung, Lebensmittelgesetzgebung und Lebensmittelkontrolle veranstalten am 8. und 9. April dieses Jahres im «Verkehrshaus der Schweiz» in Luzern eine Arbeitstagung über die ernährungsphysiologische Bedeutung von Lebensmittelzusätzen. Eingeladen sind alle Personen, die sich für die Probleme einer gesunden Ernährung interessieren. Es wird

keine Teilnahmegebühr erhoben. Anmeldung erforderlich. Auskunft und Sekretariat: Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH, Clausiusstraße 25, 8006 Zürich.

Die Schweizer Mustermesse in Basel findet dieses Jahr vom 24. April bis 4. Mai statt.

Die Hannover Messe findet vom 25. April bis 4. Mai 1965 statt.

Eine «Woche der Korrosion» wird vorbereitet und durchgeführt vom Centre Belge d'Etude de la Corrosion (Cebelcor) unter Mitwirkung zahlreicher anderer Vereinigungen und gleichzeitig als 28. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Sie findet vom 7. bis 11. Juni 1965 an der Université Libre in Brüssel statt und umfaßt eine Tagung (7. bis 9. Juni) über das Thema «La lutte contre la corrosion dans l'industrie du Bâtiment et des Travaux Publics» sowie ein Kolloquium (9. bis 11. Juni) über «Recherches Fondamentales en Corrosion Electrochimique et Applications». Die Adresse für weitere Auskunft lautet: Centre Belge d'Etude de la Corrosion (Cebelcor), 24, rue des Chevaliers, Bruxelles 5.

8. **Europäischer Kongreß für Molekularspektroskopie.** Dieser Kongreß findet vom 14. bis 20. August 1965 in Kopenhagen (Dänemark) statt und wird veranstaltet von der Internationalen Vereinigung für Reine und Angewandte Chemie und der Königlich-Dänischen Akademie der Wissenschaften.

16. **Tagung des Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique.** Die 16. Tagung des CITCE findet vom 5. bis 10. September 1965 in Budapest (Ungarn) statt. Das Thema lautet: *Die Struktur von und die Transportvorgänge in Elektrolyten und Elektrolyselösungen.* Außerdem sind zwei allgemeine Diskussionen vorgesehen, die mit dem Hauptthema verknüpft sind, nämlich über «Das Verhalten von Elektrolytischen Brücken» und «Ionen-Solvatation». Korrespondenzen betreffend Teilnahme an der Tagung oder Anmeldung von Vorträgen sind zu richten an Professor S. LENGYEL, ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék, Puskin u. 11–13, Budapest VIII (Ungarn) oder an Dr. M. FLEISCHMANN, Secrétaire Générale du CITCE, Department of Physical Chemistry, University of Newcastle upon Tyne, New Castle upon Tyne, 1 (England). Ausführliche Zusammenfassungen der Vorträge (Maximum 750 Wörter) müssen vor dem 1. April 1965 eingesandt werden.

1. **Internationale Konferenz über thermische Analysenverfahren.** Thermo-analytische Methoden und insbesondere die Thermo-Gravimetrie und die Differential-Thermo-Analyse haben zunehmende Bedeutung in Wissenschaft und Industrie gewonnen. Es hat sich ein internationales Organisationskomitee gebildet, das vom 6. bis 9. September 1965 in Aberdeen (Schottland) eine 1. Internationale Konferenz über thermische Analysenverfahren vorbereitet. Nähere Angaben sind erhältlich bei Prof. Dr.-Ing. H. LEHMANN, Direktor des Instituts für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal, Zehntnerstraße 2a, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

Journées Internationales de la Séparation Immédiate et de la Chromatographie. Der Verband Griechischer Chemiker organisiert in Zusammenarbeit mit dem Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (G.A.M.S. France) das 3. Internationale Treffen dieser Gruppe. Es wird unter dem obengenannten Titel vom 19. bis 25. September 1965 in Athen (Griechenland) stattfinden. Für nähere Auskunft wende man sich an das Sekretariat der Tagung, Verband der Griechischen Chemiker, Kaningos 27, Athen (147) (Griechenland).

Die *Packaging Machinery Show 1965* findet vom 1. bis 4. November 1965 im International Amphitheater in Chicago statt. Auskunft durch das Packaging Machinery Manufacturers Institute, 60 East 42nd Street, Room 863, New York, 10017 (N.Y.).

Wissenschaftliche Informationstagungen über fluorometrische Analyse. Eine der neueren Entwicklungen bei Zeiß sind Geräte für die fluorometrische Analyse. In letzter Zeit sind von der Abteilung für Optische Meßinstrumente der Firma Zeiß in Oberkochen Kurse für je 24 Teilnehmer über dieses moderne Analysenverfahren durchgeführt worden, die Vorträge, praktische Übungen und Diskussionen umfaßten. Es sollen weitere Kurse folgen.

Dokumentation der Korrosionsliteratur. Im Rahmen einer größeren Arbeit über die Dokumentation in der Korrosion wird bei der Dechema (Postfach 7746, Frankfurt am Main), eine Zusammenstellung der Fachausdrücke aus dem Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes vorbereitet. Ziel dieser Arbeit ist die Schaffung eines «Thesaurus», in dem die einzelnen Fachausdrücke durch Definitionen eindeutig festgelegt sind. Um auch die fremdsprachige Literatur einbeziehen zu können, soll die Zusammenstellung in fünf Sprachen – Deutsch, Englisch, Französisch, Russisch und Spanisch – in Zusammenarbeit mit den Fachorganisationen in den einzelnen Ländern herausgegeben werden. Das Dokumentationsvorhaben wird in enger Verbindung mit dem Institut für Dokumentationswesen, Frankfurt am Main, und der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, durchgeführt.

«*Schutz von Stahlkonstruktionen durch metallische Überzüge.*» Der Schlußbericht über dieses vom 9. bis 11. September 1964 in Wien abgehaltene Symposium, herausgebracht vom Österreichischen Stahlverband, erscheint im März 1965 und enthält 18 Vorträge im vollen Wortlaut in der Originalsprache. Der Preis beträgt \$ 136.00. Verlag: Dipl.-Ing. Rudolf Bohmann, Industrie- und Fachverlag, Canovagasse 5, Wien I.

Guide des Sources Européennes d'Information Technique. Die O.C.D.E. (Organisation de Coopération et de Développement

Economique) hat dieses 1957 erstmals erschienene Werk in überarbeiteter und stark erweiterter neuer Form herausgebracht. Es soll dem Informationsaustausch zwischen den 18 Mitgliedstaaten (und Jugoslawien als assoziiertem Land) dienen. Adresse: O.C.D.E., Château de la Muette, 2, rue André-Pascal, Paris 16^e.

«*Union-Carbide*»-Molekularsiebe werden demnächst in Frankreich hergestellt. In Salindres (Frankreich) soll ein neues Werk für die Herstellung von Union-Carbide-Molekularsieben errichtet werden. Es wird von der SETAMO, einer neuen französischen Gesellschaft, gebaut und betrieben. Diese Gesellschaft ist eine Gemeinschaftsgründung der Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain in Paris und der Union Carbide Corporation.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Eggli Ruedi, dipl. Chemiker, Waldburgweg 10, 8124 Zollikerberg
Gähwiler Franz, dipl. Ing.-Chem. ETH, Riedweg 4,
4800 Zofingen
Hoch Pierre M. Dr., Schönbühlstraße 14, 8032 Zürich
Keck Hermann Dr., Terrassenweg 9f, 6300 Zug
Kraessig Hans A. Dr., Greifenseestraße, 8603 Schwerzenbach ZH
Rosales Jorge Dr., c/o Dr. Gross, 1922 Les Granges sur Salvan VS
Schmid Marcel, dipl. Chemiker, Waltersburgstraße 8,
5000 Aarau
Serboli Giancarlo Dr., Zürcherstraße 68, 5400 Baden
v. Solarsky Alexander Dr., Bahnhofstraße 950, 9443 Widnau

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 17. Dezember 1964

IVAR UGI (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farnefabriken Bayer AG, Leverkusen), *Anwendungsbereich und Mechanismus von Vierkomponentenkondensationen mit Isonitrilen*

Fast die gesamte Chemie der Isonitrile läßt sich auf α -Additionen¹ und α -Eliminierungen² zurückführen. Eine besonders wichtige Gruppe von α -Additionen stellen Vierkomponentenkondensationen dar. Das Studium des sterischen Ablaufs von Vierkomponentenkondensationen gibt nicht nur über den Chemismus solcher Reaktionen Aufschluß, sondern es ist auch Voraussetzung für stereospezifische Synthesen von Peptidderivaten mit Hilfe dieses Kondensationsprinzips.

Die Vereinigung von Isobutyraldehyd-(S)- α -phenyläthylimin (I) mit Benzoesäure (II) und tert.-Butyl-isocyanid^{1,3} (III) in

Methanol hat sich in diesem Zusammenhang als Modellreaktion brauchbar erwiesen¹.

Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Drehwert $[\alpha]_{exp}$, des Reaktionsproduktes^{1,3} und der Konzentration der Reaktionsteilnehmer (I) und (II) sowie zugesetzten Lithiumbenzoats⁴ wird (laut Curtin-Hammett-Prinzip^{5a} unter der Voraussetzung c_{IV} , c_V , $c_{VI} \ll c_I$, c_{II}) durch Gleichungen (1) bis (4) wiedergegeben⁶.

Hierbei bedeuten c_I bis c_{VI} , c_{Bz}^0 und c_{LiBz} die Konzentrationen der durch die Indizes bezeichneten Spezies (Bz^0 : Benzoat-Anion), k_2 bis k_4 RG-Konstanten, K_{IV} bis K_{VI} und K_{LiBz} Gleichgewichtskonstanten der durch Gleichungen (1, a bis c), (2a), (3a) definierten mobilen Gleichgewichte, sowie X_2 bis X_4 und $[\alpha]_2$ bis $[\alpha]_4$ die Konzentrationen und Drehwerte von Reaktionsprodukten, die jeweils ausschließlich durch bestimmte korrespondierende Reaktionspaare⁶ (2. bis 4. Ordnung) aus (IV) bis (VI) gebildet werden.

¹ I. UGI, K. OFFERMANN und H. HERLINGER, *Chimia* 18 (1964) 278.

² I. UGI, U. FETZER, U. EHLER, H. KNUPFER und K. OFFERMANN, *Angew. Chem.* 77 (im Druck).

³ Siehe auch: I. UGI und K. OFFERMANN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 917; I. UGI, K. OFFERMANN und H. HERLINGER, *Angew. Chem.* 76 (1964) 613 *Liebigs Ann. Chem.* (in Vorbereitung).

⁴ Bei Umsetzungen in Gegenwart von zugesetztem Lithiumbenzoat (LiBz) wird Gl. (1b) statt Gl. (1a) in Gl. (1) eingesetzt.

⁵ Siehe u.a.: E. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962; a) S. 151, 237; b) S. 234.

⁶ I. UGI, *Jahrbuch 1964 der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen* (Referat eines Vortrages am 20. November 1964).

$$\frac{dX_2}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{III}} \cdot c_{\text{IV}} \quad (1)$$

$$c_{\text{IV}} = \sqrt{K_{\text{IV}} \cdot c_{\text{I}} \cdot c_{\text{II}}} \quad (1a)$$

$$c_{\text{IV}} = K_{\text{IV}} \cdot \frac{c_{\text{I}} \cdot c_{\text{II}}}{c_{\text{Bz}}^{\theta}} \quad (1b)^{4,6}$$

$$c_{\text{Bz}}^{\theta} = \sqrt{K_{\text{LiBz}} \cdot c_{\text{LiBz}}} \quad (1c)^{4,6}$$

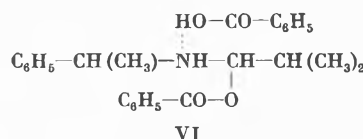
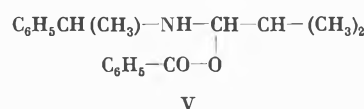
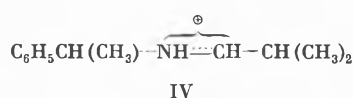
$$\frac{dX_3}{dt} = k_3 \cdot c_{\text{III}} \cdot c_{\text{V}} \quad (2)$$

$$c_{\text{V}} = K_{\text{V}} \cdot c_{\text{I}} \cdot c_{\text{II}} \quad (2a)$$

$$\frac{dX_4}{dt} = k_4 \cdot c_{\text{III}} \cdot c_{\text{VI}} \quad (3)$$

$$c_{\text{VI}} = K_{\text{VI}} \cdot c_{\text{I}} \cdot c_{\text{II}}^2 \quad (3a)$$

$$([a]_{\text{exp}} - [a]_2) X_{2, t=\infty} + ([a]_{\text{exp}} - [a]_3) X_{3, t=\infty} + ([a]_{\text{exp}} - [a]_4) X_{4, t=\infty} = 0. \quad (4)$$



Korrespondierende Reaktionspaare, d.h. Paare von Reaktionen mit offenkettigen diastereomeren Übergangszuständen (ÜZ), lassen sich durch eine *antisymmetrische Lineare Freie Enthalpie-Beziehung*⁷ (5) beschreiben⁶.

$$\log Q = \chi \cdot \chi' \cdot \varrho. \quad (5)$$

Hierbei ist $Q = c_p : c_n = k_p : k_n$ (6) das Mengenverhältnis der positiven und negativen Reaktionsprodukte (siehe unten), χ und χ' entsprechen konstitutions- und konfigurationsabhängigen (inversionsantisymmetrischen) Chiralitätskonstanten der Chiralitätselemente⁸ der (*p*)-Form (siehe unten) diastereomerer ÜZ eines korrespondierenden Reaktionspaares, und ϱ ist ein Reaktionsparameter, der von Reaktionstypus und den Reaktionsbedingungen abhängt.

Diastereomere (*A*–*B*), deren Chiralitätselemente (*A* und *B*) nach der RS-Nomenklatur⁹ gleichnamig sind (A_R – B_R und A_S – B_S) nennt man im Zusammenhang mit Gleichungen (5) und (6) positiv (*p*), Diastereomere mit ungleichnamigen Chiralitätselementen (A_R – B_S und A_S – B_R) negativ (*n*). Aus den vorangehenden Definitionen ergibt sich, daß $\log Q$ gegenüber Inversion der Chiralitätselemente antisymmetrisch ist.

Die Chiralitätskonstanten, χ , tetraedrischer Chiralitätszentren lassen sich nach Gl. (7) aus den Ligandenkonstanten, λ_R , errechnen.

$$\chi = \begin{vmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \\ 1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_1 \\ 1 & \lambda_3 & \lambda_1 & \lambda_2 \end{vmatrix} = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1). \quad (7)$$

⁷ Vgl. die Berücksichtigung von kinetischen Substituenteneffekten durch Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen: L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1940, S. 184; H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191; R. W. TAFT jr., in *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. M. S. NEWMAN, J. Wiley & Sons, New York 1956, S. 556; H. C. BROWN und Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1913; S. EHRENSON, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, ed. S. G. COHEN, A. STREITWIESER jr. und W. R. TAFT, Interscience Publishers, New York 1964, Band II, S. 195.

⁸ V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2288.

⁹ R. S. CAHN, C. K. INGOLD und V. PRELOG, *Experientia* 12 (1956) 81.

Die Ligandenkonstanten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ stellen ein Maß dar für die (repulsive) Wechselwirkungsfähigkeit der im Uhrzeigersinn nummerierten Liganden L_1, L_2, L_3 (VII) von Chiralitätszentren¹⁰ (vgl. Tabelle 1).

Tabelle I. Die Ligandenkonstanten, λ_R , einiger wichtiger Liganden, *R*

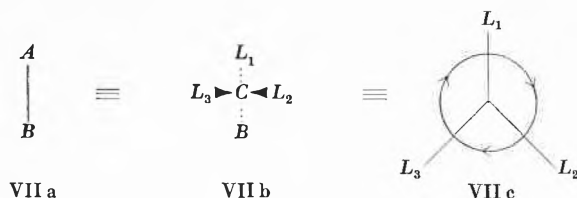
<i>R</i>	λ_R	<i>R</i>	λ_R	<i>R</i>	λ_R
H	0,00	C ₆ H ₅	1,23	2,4,6-(<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₃ C ₆ H ₂	2,10
CH ₃	1,00	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1,33	HO	0,83 ¹²
C ₂ H ₅	1,05	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	1,58	CH ₃ O	0,80 ¹²
<i>n</i> -C ₃ H ₇	1,08	1-C ₁₀ H ₇	1,29	CH ₃ CO ₂	0,75 ¹²
iso-C ₃ H ₇	1,27	C ₁₀ H ₁₇ ¹¹	1,86	C ₂ H ₅ O ₂ C	0,90 ¹²
tert.-C ₄ H ₉	1,49	(C ₆ H ₅) ₃ C	1,75	C ₂ H ₅ O ₂ CCH ₂	1,10 ¹²

Der Uhrzeigersinn wird (analog rechtsgängiger Schraube) auf die Richtung vom Zentralatom des einen zum anderen Chiralitätszentrum bezogen (wird z. B. das Chiralitätszentrum *A* des Diastereomeren *A*–*B* betrachtet, so ist *A* → *B* die Vorzugsrichtung).

¹⁰ Zwischen der freien Enthalpiedifferenz, $\Delta F_{R,aa}$, des axialen und äquatorialen Konformeren eines monosubstituierten Cyclohexans¹¹, *c*-C₆H₁₁–*R*, und der Ligandenkonstante, λ_R , besteht angenähert die Beziehung $\lambda_R = 0,82 \sqrt{\Delta F_{R,aa}}$.

¹¹ Durch die Ligandenkonstante des Bornylrestes wird dessen Chiralität nicht berücksichtigt.

¹² Da diese Liganden mit geeigneten Partnern Wasserstoffbrücken bilden können, sind ihre Ligandenkonstanten in H-Brücken-aktiven Lösungsmitteln lösungsmittelabhängig. Besteht im ÜZ zwischen den Liganden zweier Chiralitätszentren eine Wechselwirkung, die über die übliche repulsive hinausgeht, so ist dies bei der Berechnung von χ und χ' durch korrigierte λ_R -Werte zu berücksichtigen.



Da die für die Wechselwirkungsfähigkeit von Liganden reagierender Chiralitätszentren maßgebenden Größen im ÜZ von Reaktion zu Reaktion verschieden sind, können die für tetraedrische (im « sp^3 -Grundzustand» befindliche) Chiralitätszentren geltenden Ligandenkonstanten, λ_R , nur in erster Näherung zur Berechnung der χ' -Werte von Reaktionen herangezogen werden, in deren Verlauf Chiralitätszentren entstehen (z. B. asymmetrische Synthesen) oder zerstört werden.

wird nach Gl. (10) erhalten; man ordnet die gemäß Formel VII nummerierten Liganden, L' , des von der Reaktion betroffenen Chiralitätszentrums des positiven Diastereomeren (D_p) gemäß ihrer Rangfolge nach CAHN, INCOLD und PRELOG⁹ und versieht sie mit den θ -Werten: $\theta = 0,1$ und 2.

Die in der Literatur beschriebenen asymmetrischen Synthesen und eigene Ergebnisse erfüllen Gl. (9) befriedigend. Beispielsweise stimmen die in der Tabelle 2 zusammengefaßten Daten der Bildung optisch aktiver Atrolactinsäure-ester¹³ (VIII) und Phenylbuttersäure-ester¹⁴ (IX) mit den nach Gl. (9) berechneten gut überein.

¹³ V. PRELOG, O. CEDER und M. WILHELM, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 303; V. PRELOG, E. PHILBIN, E. WATANABE und M. WILHELM, ebenda 39 (1956) 1086.

¹⁴ V. PRELOG und H. SCHERRER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2227.

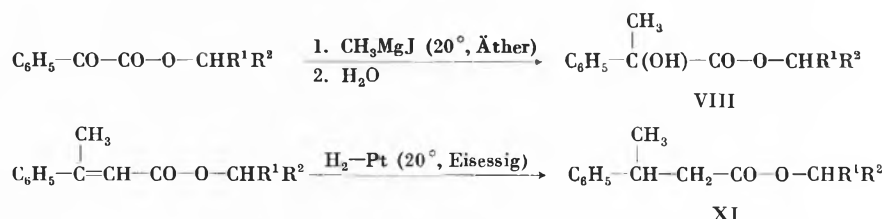


Tabelle 2. Der Anteil des (p)- bzw. (n)-Diastereomeren bei asymmetrischen Synthesen von Atrolactinsäure- (VIII) und β -Phenyl-buttersäure-estern (IX)

R^1	R^2	χ	δ_p	VIII (D_p) (Mol-%) ber. (mit $\tau = 0,300$)	gef.	IX (D_n) (Mol-%) ber. (mit $\tau = -0,110$)	gef.
CH_3	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-0,730	-1	62,4	62,0	54,6	54,3
CH_3	C_6H_5	-0,283	-1	55,0	51,5	52,0	52,3
CH_3	2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	0,918	1	65,4	65,0	55,8	56,5
CH_3	1- C_{10}H_7	-0,375	-1	56,3	56,0	52,5	53,8
CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^{11}$	-1,599	-1	75,2	77,0	—	—
CH_3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$	1,313	1	71,3	74,5	—	—
CH_3	2,4,6-(C_6H_{11}) $_3\text{C}_6\text{H}_2$	2,303	1	83,2	83,0	64,3	63,5
C_6H_5	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^{11}$	-1,442	-1	73,1	70,5	—	—
C_6H_5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$	1,118	1	68,4	63,5	—	—

Autoreferat

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, indem auf die Separierung der Einflüsse der Konstitution des reagierenden Asymmetriezentrums, $|\chi'|$, und der Reaktion, ϱ , verzichtet wird. Man faßt den Einfluß der stattfindenden Reaktion und der Konstitution des betroffenen Asymmetriezentrums durch eine inversionssymmetrische Größe, τ , zusammen und berücksichtigt die Konfiguration des reagierenden Asymmetriezentrums durch einen Antisymmetrierungsfaktor, δ_p , [Gleichungen (8) und (9)]. Der Antisymmetrierungsfaktor δ_p

$$\tau = \chi' \cdot \varrho \cdot \delta_p \quad (8)$$

$$\log Q = \chi \cdot \delta_p \cdot \tau \quad (9)$$

$$\delta_p = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 \\ \frac{1}{2} & \theta_2 & \theta_3 & \theta_1 \\ \frac{1}{2} & \theta_3 & \theta_1 & \theta_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} (\theta_1 - \theta_2)(\theta_2 - \theta_3)(\theta_3 - \theta_1) = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases} \quad (10)$$

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 7. Januar 1965

Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen), *Kinetik der Strukturumwandlungen von Biopolymeren in Lösung*

Wasserstoffbrücken und hydrophobe Wechselwirkungen sind die wesentlichen Stabilisatoren der Sekundär- und Tertiärstruktur von Proteinen und Nucleinsäuren. Beide Wechselwirkungen treten in kooperativer Form in Erscheinung. Zu ihrer Charakterisierung bedarf es daher der Kenntnis der Stabilität der Einzelwechselwirkung sowie mindestens eines Kooperativitätsparameters. Die Einzelwechselwirkung in wässrigen Medien, d. h. die einzelne H-Brücke zwischen einer XH- und :Y-Gruppe bzw. die Wechselwirkung zwischen zwei niedermolekularen hydrophoben Gruppen, ist im allgemeinen so schwach, daß sie im Bereich normaler Temperaturen nur zu einer geringfügigen Assoziation führt. Zur Ausbildung einer stabilen Sekundär- bzw. Tertiärstruktur der genannten Biopolymeren bedarf es daher des kooperativen Einflusses. Dieser bewirkt,

daß die Umwandlung in gewisser Analogie zu einem Schmelzvorgang in einem eng begrenzten Temperatur- bzw. pH-Bereich erfolgt.

Es wird zunächst über kinetische Untersuchungen an Modellsystemen zur Charakterisierung der Einzelwechselwirkung berichtet. Die Bildungsgeschwindigkeit von niedermolekularen H-Brücken-Assoziationen ist im allgemeinen diffusionsbestimmt. Die Lebensdauer einzelner NH---O-Brücken beträgt weniger als 10^{-10} sec. Im Falle von ringförmiger Doppel-H-Brücken-Assoziation kann sich die Lebensdauer der Assoziation bis auf etwa 10^{-8} sec erhöhen. Ähnliches gilt für die hydrophoben Wechselwirkungen, für die jedoch etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden werden. Das ist verständlich, da diese Art der Wechselwirkung eine Beteiligung mehrerer Solvensmolekeln einschließt. Messungen dieser Art wurden mit Hilfe von Temperatursprung- sowie dielektrischen Relaxationsverfahren ausgeführt. Die genannten Geschwindigkeiten für die Einzelwechselwirkungen treten auch bei den kooperativen Umwandlungen in Erscheinung. Allerdings sind

die Zeitkonstanten länger, da die gesamte Umwandlung sich aus vielen Einzelschritten zusammensetzt. Für die Helix-Coil-Umwandlung bei Polypeptiden (mit $n > 100$) erhält man Relaxationszeiten der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} sec. Dieses Ergebnis ist im Zusammenhang mit Problemen der Enzymkinetik von Interesse.

Bei Polynucleotiden tritt eine starke (quadratische) Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Molekulargewicht auf, so daß Zeitkonstanten je nach Länge des Moleküls im Bereich von einigen Mikrosekunden bis zu Minuten zu finden sind. In verschiedenen Phasen der Umwandlung sind spezifische Strukturformen zu beobachten. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung führen zu einer Reihe von Aussagen über die Replikationskinetik.

Das Verhalten der genannten Biopolymeren läßt sich quantitativ theoretisch deuten. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit R. L. BALDWIN, K. BERGMANN, D. M. CROTHERS, L. DE MAEYER, S. PODDER, F. SCHNEIDER, G. SCHWARZ und H. C. SPATZ ausgeführt.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1964, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	November 1964	Total Jan.-Nov. 1964	November 1963	Total Jan.-Nov. 1963	November 1964	Total Jan.-Nov. 1964	November 1963	Total Jan.-Nov. 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3916	34537	3089	27443	15256	147413	11121	128536
Organische chemische Erzeugnisse	29	68333	637879	73256	582565	40921	438837	28414	339447
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	42894	457869	39887	400292	8762	77887	6056	65670
Düngemittel	31a	267	3479	252	2476	2861	41745	2110	39692
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte und Tinten	32	51874	564087	49616	480908	11884	116792	8045	78567
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	6831	84755	8801	75165	4737	50880	4195	46247
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	5500	50870	4699	46634	3834	36206	2819	30292
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	631	7286	835	7928	1394	13416	1281	12669
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	244	2325	107	1532	332	4059	368	3463
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	11	130	27	225	522	4563	320	3402
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8775	114144	8209	97925	8734	77477	6293	62095
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	10705	111241	10346	102980	22016	228306	20538	205514
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3813	41101	3457	37133	17840	187799	16476	176782
Total		203794	2109703	202581	1863206	139093	1425380	108036	1192376

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 0,6 % + 13,2 %

+ 28,7 % + 19,5 %

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.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im November 1964, kumulativ für Januar bis November 1964,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	November 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Nov. 1964	November 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Nov. 1963
Maschinen und Apparate	222 068	21,2	2 345 390	216 958	21,3	2 208 543
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	55 084	5,3	575 380	52 558	5,2	535 484
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	42 464	4,0	438 333	39 915	3,9	394 166
Diverse Fahrzeuge	5 251	0,5	55 065	6 509	0,6	51 330
Diverse Metalle	64 791	6,2	580 031	54 751	5,4	479 725
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	40 196	3,8	349 429	36 097	3,6	345 008
Uhren	169 606	16,2	1 468 750	169 366	16,6	1 357 063
Chemische Erzeugnisse	203 794	19,5	2 109 703	202 581	19,9	1 863 206
Textilien*	108 110	10,3	1 119 717	104 689	10,3	1 041 532
Erzeugnisse übriger Industrien	135 967	13,0	1 344 797	133 944	13,2	1 208 426
Total	1 047 331	100,0	10 386 595	1 017 368	100,0	9 484 483

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 2,9 %

+ 9,5 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	November 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Nov. 1964	November 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Nov. 1963
Maschinen und Apparate	152 384	11,6	1 598 499	131 269	11,0	1 507 171
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	66 124	5,0	627 637	55 578	4,7	522 529
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	25 886	2,0	250 023	20 586	1,7	215 726
Diverse Fahrzeuge	84 528	6,4	1 321 187	66 187	5,5	1 187 433
Diverse Metalle	176 266	13,4	1 638 105	145 474	12,2	1 505 478
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	39 784	3,0	430 040	42 362	3,6	396 063
Uhren	5 233	0,4	53 563	4 073	0,3	42 609
Chemische Erzeugnisse	139 093	10,6	1 425 380	108 036	9,1	1 192 376
Textilien*	118 991	9,1	1 370 191	115 864	9,7	1 211 433
Erzeugnisse übriger Industrien	505 236	38,5	5 500 831	504 143	42,2	4 999 401
Total	1 313 525	100,0	14 215 456	1 193 572	100,0	12 780 219

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 10,0 %

+ 11,2 %

* Ohne Position 5910.01

Südafrika

Das neue, am 21. Juli 1964 im Amtsblatt veröffentlichte Zollgesetz ist am 1. Januar 1965 in Kraft getreten. Gleichzeitig wurde der Einfuhrzolltarif auf das Brüsseler Schema umgestellt.

Kenia

Gemäß Verordnung Nr. 341 ist nunmehr eine Reihe von gewerblichen Produkten, u.a. Farben und Lacke, der Einfuhrlizenzpflicht unterstellt worden.

Tansania

Tansania verlangt bei Einfuhren aus allen Ländern für bestimmte Waren, u.a. für Farben und Lacke, besondere Einfuhrlicenzen.

Kuweit

In Kuweit ist am 29. November 1964 das Importgesetz in Kraft getreten. Gemäß § 1 dieses Erlasses ist die Durchführung von Einfuhren von Waren, Materialien und Ausrüstungen beschränkt auf kuweitische Einzelpersonen, kuweitische Gesell-

schaften, bei denen alle Teilhaber Staatsangehörige von Kuweit sein müssen, sowie Aktiengesellschaften und Gesellschaften mit beschränkter Haftung, bei denen der kuweitische Anteil am Kapital mindestens 51 % beträgt. Von dieser Maßnahme sind u.a. Einfuhren des Staates und seiner Verwaltungsorgane auf eigene Rechnung ausgenommen.

Mexiko

Am 26. November 1964 ist der neue mexikanische Zolltarif in Kraft getreten. Er entspricht mit seinen 99 Kapiteln dem Brüsseler Zolltarifschema.

Großbritannien

Großbritannien hat die Liste der von der Kaufsteuer (*purchase tax*) befreiten Drogen und Pharmazeutika neu gefaßt. Die "Purchase Tax (No. 2) Order 1964" ersetzt die bisher geltende Liste vom 30. Juni 1963.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

An Introduction to Chemical Nomenclature. Von R. S. CAHN. Second Edition. X + 109 Seiten. Butterworths, London 1964. Broschiert 13/6 s. – Mit der immer schneller anwachsenden Zahl der Veröffentlichungen steigt die Bedeutung guter Register, deren Zweckdienlichkeit weitgehend von der verwendeten Nomenklatur bestimmt wird. Es hat nicht an Bestrebungen zur Systematisierung und Vereinheitlichung der chemischen Nomenklatur gefehlt. Doch die Entwicklung der Chemie ist diesen Bestrebungen fast immer vorangeeilt und hat zu einer Vielfalt in der Nomenklatur geführt, an die sich viele Chemiker so sehr gewöhnt haben, daß sie lieber die Nachteile inkonsequenter und vielfältiger Namensgebung in Kauf nehmen, als umzulernen. Vielleicht ist auch das sicher mühsame Studium von Nomenklaturregeln daran schuld, daß Chemiker ihre Verbindungen oft nach Gutdünken benennen, statt sich um systematische Namen zu bemühen. Sollte dies zutreffen, dann wird diese Einführung in die chemische Nomenklatur bestimmt eine spürbare Lücke schließen. Der Autor, als langjähriger Redakteur der Chemical Society und Mitglied internationaler Nomenklaturkommissionen besonders berufen, hat eine Auswahl der wesentlichen Nomenklaturregeln der IUPAC in leicht lesbarer Form beschrieben und erläutert. Maßgebend dabei waren die von der Chemical Society anerkannten Bestimmungen, jedoch wurde auch auf die amerikanischen Gepflogenheiten gebührend eingegangen. Ergänzende Literaturzitate helfen in den spezielleren Fällen weiter, die über den Rahmen des Büchleins hinausgehen, und lassen es zu einer echten Einführung werden. Besonders wertvoll sind die jeweils gegebenen Empfehlungen für die Auswahl unter zulässigen Varianten, wobei das dem ganzen Büchlein zugrunde liegende Streben nach einer möglichst klaren, systematischen Nomenklatur unter Anerkennung der speziellen Möglichkeiten in besonderen Situationen, wie z.B. Vorträgen und dergleichen, besonders zum Ausdruck kommt. In diesem Sinne ist auch der einleitende Abschnitt über Gebrauch und Mißbrauch der Nomenklatur verfaßt. Ihm folgen ein Abschnitt «Anorganisch» und sechs Abschnitte «Organisch», in denen über den Inhalt der ersten Auflage hinaus auch die von der IUPAC vorgeschlagenen Regeln bezüglich der sogenannten charakteristischen (funktionellen) Gruppen organischer Verbindungen berücksichtigt werden, soweit dies jetzt schon sinnvoll ist. Dann kommt ein Abschnitt mit einer Zusammenstellung physiko-chemischer Symbole und schließlich ein Abschnitt mit Übungsaufgaben, denen die Antworten, zum Teil mit Erläuterungen, beigegeben sind. Angesichts des großen Anteils der in Englisch verfaßten Chemieliteratur und wegen der weitgehenden Allgemeingültigkeit des Inhaltes und der geschickten Art der Darstellung kann dieses Büchlein auch dem deutschsprachigen Chemiker sehr empfohlen werden. H. H. Westen

Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives. Vol. IV. Von G. ZWEIF. XIV + 269 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 12.00. – Im letzten, vierten Band des Handbuches werden von zwei Dutzend Spezialisten der chemischen Industrie und Speziallaboratorien die Nachweis- und Analysemethoden für 27 moderne Unkrautbekämpfungsmittel beschrieben. Es handelt sich ausschließlich um organische Verbindungen, in alphabetischer Reihenfolge behandelt, unter Angabe der gebräuchlichen Handelsnamen sowie der Struktur- und Bruttoformel. Für jeden Stoff hält sich die Beschreibung an ein Schema mit knapp gehaltenen Angaben über die chemische Struktur, biologische Eigenschaften (Herbizide und toxische Wirkung) mit einem Hinweis auf die Geschichte des Stoffes und dessen Synthese. – Die Analysenvorschriften beziehen sich auf reine Präparate sowie die Rückstandsbestimmungen in pflanzlichen Organen und zum Teil auch tierischen Produkten, z. B. die Bestimmung von 2,4-D in Milch. Beim Durchlesen der Vorschriften fühlt man die Wiedergabe von Laboratoriumserfahrung heraus, wobei das erwähnte Schema mit «Grundsätzliches, Reagenzien, Apparatives und Ausführung der Analyse mit Diskussion der Ergebnisse» sowie notwendig erscheinenden besonderen Hinweisen das Nachschlagen erleichtern. Der Band gesellt sich in seiner Art sowohl nach Inhalt als auch nach der Ausführung ebenbürtig zu seinen in kurzen Abständen während dieses Jahres erschienenen Brüdern des im Hauptteil erwähnten Handbuches, nämlich (I.) «Grundsätzliches und allgemeine Methoden», (II.) «Insektizide» und (III.) «Fungizide, Nematizide, Bodenräucherungsmittel und Rodentizide sowie Nahrungsmittel- und Futterzusätze» (vgl. *Chimia* 18 [1964] 34 und 370/1). L. Gisiger

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 109 s. – Als frühesten Vorläufer der «Fundamentals» im Sinne des Verfassers können wir die 1949 veröffentlichten Untersuchungen von BODO VON BORRIES über *Die Grenzen der Übermikroskopie* betrachten. Seither ist es üblich, den eingehenden Betrachtungen über die Bildentstehung durch Massendickenkontrast bei amorphen Objekten ein kleineres Kapitel über die Abbildung kristalliner Objekte beizufügen. Immer klarer stellt sich aber heraus, daß zwischen «amorphen» und kristallinen Objekten nur ein gradueller Unterschied besteht und periodische Strukturen praktisch überall auftreten, wo man sich den molekularen Dimensionen nähert. Es ist das Hauptanliegen des Verfassers, zu zeigen, daß der fundamentale Prozeß bei der Bildentstehung die Elektronenbeugung ist, und daß sowohl der Metallkundler und Anorganiker als auch der Biologe bei der Interpretation elektronenmikroskopischer Bilder in Schwierigkeiten geraten kann, wenn er die Interferenz- und Beugungserscheinungen unberücksichtigt läßt. Das Buch versucht deshalb, auch den Nichtphysiker zur Auseinandersetzung mit den unter dem Namen «Beugungskontrast» zusammengefaßten Erscheinungen anzuregen. Der Versuch müßte scheitern, wäre es dem Verfasser nicht gelungen, den Leser behutsam und Schritt für Schritt durch das Dickicht der benötigten Begriffe zum Ziel zu führen, sicher und anschaulich in der Formulierung, unbelastet von zu großem Formelballast, dafür mit außerordentlich instruktiven Zeichnungen und Beispielen von interpretierten Aufnahmen versehen. Die überall eingestreuten eigenwilligen und vielfach neuen Betrachtungen zeugen von der täglichen intensiven Beschäftigung des Verfassers mit der Materie und lassen die Lektüre auch für den Fachmann zum Genuß werden. Das Buch kapriziert sich aber nicht auf die einseitige Behandlung von Höchstauflösung; das Kapitel über Feinstrukturen oberhalb 10 Å ist mit ebenso großer Sorgfalt abgefaßt und enthält wertvolle praktische Erörterungen über Tiefenschärfe, Stereoskopie, Teilchenausmessung, Replikafehler und -kontrast usw. Diese Vollständigkeit, zusammen mit den Tabellen im Anhang und dem sorgfältig redigierten Inhaltsverzeichnis, machen das Buch aber auch zu einem Nachschlagewerk, das in keinem elektronenmikroskopischen Labor fehlen sollte.

L. Wegmann

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. – Wohl selten hat eine spektroskopische Methode auf dem Gebiete der Chemie in so kurzer Zeit eine derart große Bedeutung erlangt wie die Kernresonanzspektroskopie. Deshalb ist es nicht erstaunlich, daß bereits einige Monographien über dieses Gebiet existieren. Mit dem vorliegenden Werk, welches in der von C. DJERASSI herausgegebenen Reihe «Physical Techniques in Chemistry» erschienen ist, gehen die beiden Autoren neue Wege. Sie behandeln weder die instrumentelle Seite noch die rein theoretischen Aspekte der Kernresonanz, sondern sie versuchen, den Leser in einer eher deskriptiven Art mit Hilfe zahlreicher Spektrenbeispiele mit dem Gebiet vertraut zu machen. Dabei beschränken sie sich in bezug auf die Beispiele praktisch ausschließlich auf das Steroidgebiet, in der Meinung, daß sich das starre polyzyklische Grundgerüst besonders eigne, um die ganze Vielfalt der für die Kernresonanz wichtigen Faktoren aufzuzeigen. Es versteht sich so von selbst, daß das Buch ganz besonders für den Steroidchemiker wertvoll ist, für den auch die tabellarischen Zusammenstellungen der «Shift-Werte» für die C-18- und C-19-Methylprotonen spezielles Interesse haben. Sonst mag man es bedauern, daß nicht vermehrt andere Verbindungen zur Illustration herbeigezogen wurden; immerhin sind die Steroidspektren vor allem deshalb nützlich, weil sie zeigen, wie auch bei relativ komplizierten Verbindungen in verhältnismäßig einfacher Weise wertvolle Aussagen gewonnen werden können. Erfreulich ist, daß auch neue Entwicklungen kurz berücksichtigt wurden, so Spin-Entkopplung, Wasserstoff-Deuterium-Austausch und Aufnahme von 100-Mc-Spektren. Manche Dinge sind allerdings eher erwähnt als behandelt (z.B. Konzentrationsabhängigkeit der Signale von Protonen, die an elektronegative Atome gebunden sind). Auch fehlen übersichtliche Zusammenstellungen der wichtigsten chemischen Verschiebungen oder

typischer Kopplungskonstanten. Der Index dürfte etwas vollständiger sein. Die Ausstattung des Buches ist sehr gut, und die zahlreichen Formelnbilder erleichtern neben den Spektren die Orientierung. Das Buch will nicht, schon mit Rücksicht auf den Preis, erschöpfend sein, aber es gibt auch dem Chemiker, der nicht auf dem Steroidgebiet arbeitet, die Grundlagen, die nötig sind, um ein Kernresonanzspektrum auszuwerten.

O. Stamm

Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2. Von E. CLAR. LVIII + 487 Seiten. Academic Press, London/New York, und Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 78,40. – Im zweiten Band der CLARschen Monographie wird die in Band I (vgl. *Chimia* 18 [1964] 411) begonnene Systematik der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe fortgeführt. Dabei werden die *peri*-kondensierten Typen sowie solche Verbindungen behandelt, die formal fixierte Doppelbindungen haben. Leider fehlt auch in diesem Band ein Sachregister. In bezug auf Inhalt, Druck und Ausstattung gilt das gleiche, was in der Besprechung für den ersten Band gesagt wurde.

O. Stamm

Edelmetall-Analyse, Probierkunde und naßanalytische Verfahren. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. Introduction de F. HENSSLIN, Dr. phil., et R. AHREUS, Dipl.-Ing. XII + 200 pages, avec 43 figures. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Relié DM 39,-. – Cet ouvrage, élaboré par une commission formée de chimistes de la société allemande des fonderies et minerais, traite de l'analyse qualitative et quantitative des métaux précieux. C'est dire que les méthodes proposées ont été minutieusement choisies par des spécialistes particulièrement compétents. Ce livre est précieux pour les renseignements pratiques qu'il donne et par la valeur des techniques proposées. La partie théorique par contre est peu développée et la bibliographie réduite au minimum puisque les auteurs ne donnent qu'une centaine de références dont la plus récente est de 1961. – Cet ouvrage comprend une première partie intitulée « Généralité » dans laquelle sont décrites les méthodes classiques d'analyses et le matériel utilisé pour les essais par voie sèche, les divers types de four et accessoires. Le tout est présenté avec soin et clarté, selon une conception originale et parfaitement illustrée. – Dans les chapitres suivants, les analyses par voie humide classiques et physico-chimiques de l'argent, du platine, de l'or, du palladium, du rhodium, de l'iridium, du ruthénium et de l'osmium sont décrites. L'électroanalyse est relativement peu développée et en particulier il n'est question ni d'ampérométrie, ni de polarographie, ni de coulométrie. Ces méthodes n'ont probablement pas encore droit de cité dans ce domaine. – Les auteurs ont eu soin, à propos de chaque méthode, d'en donner les caractéristiques: sélectivité, précision, causes d'erreur et moult autres détails précieux pour l'analyste. – La deuxième partie de l'ouvrage est consacrée aux séparations et à l'analyse des métaux précieux dans diverses sortes d'échantillons (minerais, produits intermédiaires, alliages, etc.). – Nous nous faisons un plaisir de recommander cet ouvrage qui rendra de précieux services à ceux qui seront appelés à travailler dans ce domaine. L'impression, les dessins et les graphiques sont fort soignés.

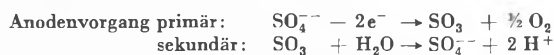
D. Monnier

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, douzième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER et P. MALANGEAU. 240 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Broché 60 F. – Le présent ouvrage comprend les six articles suivants que nous ne pouvons que commenter très brièvement à cause du manque de place: 1) *Les méthodes biochimiques de contrôle analytique dans les industries des céréales* (A. GUILBOT). Effort de standardisation concernant principalement les dosages de l'eau, des cendres, des protéides, des glucides et de la cellulose. 2) *Peroxydes organiques, Applications diverses, déterminations analytiques* (V. KARNOJITZKY). Description détaillée des divers types de peroxydes organiques, nature des peroxydes formés au cours des processus d'autooxydation, applications à la synthèse organique et enfin étude critique des diverses méthodes analytiques. 3) *Les grandes méthodes de dosage de la double liaison* (P. MESNARD). Rappel du mécanisme de l'addition sur la double liaison, puis description des trois possibilités de dosage de celle-ci, soit addition électrophile, addition nucléophile et dégradation. 4) *Données nouvelles sur la chromatographie des glucides* (F. PERCHERON et J. E. COURTOIS). Acquisitions récentes concernant les chromatographies sur papier, sur colonne et sur couche mince. 5) *Méthodes analytiques récentes de contrôle et d'expertise dans les industries de la chocolaterie et de la confiserie* (J. VOILAIRE-SOLVA). Effort de standardisation et de codification sur le plan international. 6) *Application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude des chaînes grasses* (J. P.

WOLFF). Exposé très documenté appelé à rendre d'éminents services aux chimistes spécialisés dans l'analyse des matières grasses.

R. Brochon

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,-. – Diese 2. Auflage wurde völlig neu bearbeitet. Von Vorteil ist sicher, daß die Gebiete Anorganische Chemie – Chemisches Praktikum – Organische Chemie nun in einem Band vereinigt sind. Trotz dieser Neubearbeitung sind hauptsächlich im anorganisch-chemischen Teil einige Ungenauigkeiten vorhanden, welche bei einer weiteren Neuauflage unbedingt verbessert werden sollten: So wird z. B. beschrieben (S. 16):



Leider wurden auch die von der IUPAC herausgegebenen *Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie* nicht berücksichtigt. – Die Verfasser beginnen mit den allgemeinen chemischen Grundbegriffen, den wichtigsten Gesetzmäßigkeiten und gehen dann über zu einer kurzen Besprechung der wichtigsten Elemente und deren Verbindungen. Anerkennenswert sind die ständigen Hinweise über die Verwendung gewisser Verbindungen in der Medizin. Anschließend kommt eine Anleitung für das qualitative und quantitative Praktikum. Dann gehen die Verfasser über zur Behandlung der organischen Chemie. Auch hier wird mit knappen Worten das Wesentliche erklärt, um dann die für medizinisch-technische Assistentinnen wichtigen Stoffe, wie z. B. Fette, Kohlehydrate, Eiweißkörper, Fermente, Vitamine und Hormone, ziemlich eingehend zu besprechen. Wie im Vorwort zur ersten Auflage erwähnt, eignet sich dieses Lehrbuch speziell als Hilfsmittel nur für die Ausbildung der medizinisch-technischen Assistentinnen.

M. Rellstab

Isotopentechnik. Von W. HANLE und Mitarbeitern. Thiemig-Taschenbücher über Atomenergie, Band 11. 252 Seiten. Verlag Thiemig, München 1964. Broschiert DM 14,80. – Sous la direction du Professeur W. HANLE de Giessen les éditions Thiemig de Munich ont lancé une collection nouvelle d'ouvrages de poche consacrée au domaine des applications de la physique nucléaire. Avec le développement de l'énergie atomique, nombreux sont ceux qui doivent se mettre à l'étude de cette discipline scientifique et surtout de ses utilisations déjà multiples. Même s'il possède déjà les bases physiques et chimiques nécessaires, l'ingénieur ou l'homme de sciences doit encore se familiariser avec ces diverses applications. C'est pourquoi les ouvrages proposés arrivent à un moment opportun. – Le 11^e fascicule est consacré aux applications des radioéléments; il se place à un niveau assez bas pour permettre au technicien de le lire avec facilité; en outre de nombreux exemples en rendent la lecture vivante. Une abondante liste de références doit permettre au lecteur de poursuivre ensuite son étude dans les ouvrages spécialisés d'un niveau supérieur. – Le premier chapitre expose les bases: radioactivité, interaction des rayonnements avec la matière, grandeurs fondamentales: l'activité et la dose. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes de mesure: divers détecteurs de radiations, erreurs de comptage, autoradiographie. Le chapitre suivant donne quelques éléments de radiobiologie avant de traiter des ordonnances et recommandations, puis des mesures pour se protéger contre les radiations, enfin des contrôles de radioprotection. Le chapitre IV concerne plus particulièrement le travail avec les sources ouvertes et décrit l'aménagement et l'appareillage du laboratoire des radioisotopes. – Le chapitre V constitue la partie principale de l'ouvrage et traite successivement des diverses manières d'utiliser les radioéléments: indicateurs radioactifs dans les domaines scientifiques ou techniques les plus divers, moyens très sensibles pour l'analyse quantitative, analyse par activation, applications comme sources de radiations modifiées par le milieu étudié, mesures d'âge, sources de radiations pour induire des transformations physiques, chimiques ou biologiques, sources autonomes d'énergie, éliminateurs de charges électriques statiques. Le chapitre suivant est consacré au travail avec les isotopes stables et leurs applications. Le dernier chapitre indique les fournisseurs principaux de radioisotopes.

P. Lerch

Gas Analysis by Gas Chromatography. Von P. G. JEFFERY und P. J. KIPPING. XI + 213 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 70 s. – Das Buch richtet sich in erster Linie an analytische Chemiker, die sich mit der Gasanalyse zu beschäftigen haben. Es ist von Fachleuten auf diesem

Gebiete geschrieben worden und behandelt ausschließlich die gaschromatographischen Verfahren der Gasanalyse, durch die die klassischen Methoden in den letzten Jahren weitgehend ersetzt wurden. Ausgehend von einer sehr elementaren, auf die Gasanalyse zugeschnittenen Beschreibung der Grundlagen der Gaschromatographie und der zugehörigen Apparaturen wird in einem zweiten Teil die Bestimmung einzelner Gase (z. B. Wasserstoff, Edelgase, Kohlenwasserstoffe) behandelt. In einem dritten Teil beschreiben die Autoren die vollständige Analyse von öfters anfallenden Gasgemischen sowie die Analyse von Gasen in Festkörpern und Flüssigkeiten. Der erste Teil ist einerseits für Analytiker, die sich in einem anderen Zusammenhange bereits mit Gaschromatographie beschäftigt haben dürften, weitgehend überflüssig. Für Anfänger andererseits vermag er jedoch kaum eine klare Einführung in das Gebiet der Gaschromatographie zu verschaffen. – Im zweiten und dritten Teil des Buches gelingt es den Autoren, eine wertvolle Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Gaschromatographie in der Gasanalyse zu geben. Ein Anspruch auf Vollständigkeit darf jedoch nicht erhoben werden. So fehlen z. B. Angaben über medizinische bzw. klinische Anwendungen sowie eine ausführliche Behandlung der selbsttätigen Prozeßkontrolle. Vermißt werden auch detaillierte quantitative Angaben über die erzielbare Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der beschriebenen Bestimmungsverfahren. Das Werk dürfte aus diesen Gründen eher beschränkt von Interesse sein.

W. Simon

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,-. – Daß nach einem Zeitraum von sechs Jahren eine Neuauflage des vorliegenden Werkes notwendig geworden ist, ist allein ein Beweis dafür, daß die Darstellung des Gebietes den Leserkreis angesprochen hat. Zwischen der ersten und zweiten Auflage sind sehr viele Neuentwicklungen auf dem Kunststoffgebiet zu verzeichnen, die in der neuen Auflage größtenteils berücksichtigt wurden. Die theoretischen Grundlagen des Werkes entsprechen aber nicht in allen Fällen den heutigen Anforderungen. So ist beispielsweise bei dem Mechanismus der Phenolharzbildung auf S. 102 die Entstehung der Chinonmethide ausgelassen, die nach HULTSCH eine wichtige Zwischenstufe darstellen, und bei der Kopolymerisation auf S. 93 ist nichts über die Kopolymerisationsgleichung und die r -Werte erwähnt. Die Darstellung der Polyamide auf S. 113 und ihrer Ausgangsprodukte auf S. 239 ist ebenfalls nicht mehr auf dem neuesten Stand. Vor allen Dingen sind die Herstellungsmethoden für Caprolactam nicht vollständig. Es fehlt z. B. das Snia-Viscosa-Verfahren und die Herstellung der höheren Lactame aus Cyclooctadien und Cyclododekatrien. Ferner vermißt man einige Angaben über die Polyharnstoffe (Urylon) und Hinweise auf die Grenzflächenkondensation der Polyester und Polyamide. – Im übrigen ist das Werk recht flüssig und übersichtlich geschrieben und als Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe gut geeignet. Die Einbeziehung der Verarbeitungs- und Prüfungsmethoden und der verschiedenen Anwendungsformen der Kunststoffe macht das Buch auch für den Kunststoffverarbeiter wertvoll – um so mehr, als auch die wichtigsten Kunststoffverarbeitungsmaschinen und ihre Arbeitsweise klar dargestellt werden.

H. Hopff

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 4: *Calcium Compounds to Chloramphenicol*. Zweite, überarbeitete Auflage. XIV + 937 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 338 s. – Die vorliegende Fortsetzung der Enzyklopädie der chemischen Technologie behandelt die Begriffe «Calciumverbindungen» bis «Chloramphenicol» in der üblichen alphabetischen Reihenfolge und ist wiederum von einer großen Anzahl von Fachleuten aus Hochschulen und chemischen Werken verfaßt. Aus diesem Grunde ist die Darstellung der einzelnen Verbindungen durchwegs auf dem neuesten Stand und kritisch durchgeführt. Besonders lesenswert sind die Kapitel über Carbide, Aktivkohle, Metallcarbonyle und Katalysen. Auch die Darstellung des Gebiets der Cellulose und der Cellulosederivate ist sehr gut. Bei Kohlenmonoxid wäre eine etwas ausführlichere Behandlung der Anwendungsgebiete wünschenswert gewesen. – Sonst ist das Werk bezüglich seines Niveaus durchaus auf der Höhe und stellt für jede Fachbibliothek eine wertvolle Bereicherung dar.

H. Hopff

Bituminous Materials: Asphalts, Tars, and Pitches, Vol. 1. Von A. J. HOIBERG. XIV + 432 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 132 s. – Bitumina wie bituminöse Materialien spielen in der Technik, besonders im Straßenbau, in der Bauindustrie und in der Elektrotechnik eine große Rolle. Aus diesem Grunde ist eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes sehr zu begrüßen. Im vorliegenden ersten Band werden unsere gegenwärtigen

Kenntnisse über bituminöse Materialien in den Grundlagen dargestellt. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Nomenklatur der Bitumina wird die physikalische Chemie, vor allem die Struktur und die Rheologie der Bitumina, behandelt. Weitere Kapitel befassen sich mit der Verträglichkeit der Bitumina mit andern Substanzen vom Standpunkt des Ausschwitzens bei den verschiedenen Anwendungsgebieten. Sehr eingehend werden die physikalische Prüfung und die Untersuchungsmethoden für die verschiedenen Anwendungsgebiete behandelt, vor allem die elektrischen Eigenschaften und die Beständigkeit gegen Hitze und Kälte. Ein Sonderkapitel ist der Bestrahlung von bituminösen Materialien mit aktiven Strahlen gewidmet. Der biologische Abbau von Bitumen ist ebenfalls Gegenstand eines besonderen Kapitels. In den beiden letzten Kapiteln ist der Einfluß von mineralischen Füllstoffen und Kautschukzusätzen auf die mechanischen Eigenschaften der Bitumina beschrieben. Jeder Abschnitt schließt mit einem ausführlichen Literaturregister. – Die nachfolgenden Bände sollen das Gebiet der Asphalte (Band 2) und das Gebiet der Teer- und Pechderivate (Band 3) behandeln. Damit wird ein Gesamtwerk über bituminöse Materialien vorliegen, das dem Leser eine umfassende Darstellung über die chemische Struktur, die Eigenschaften und die praktische Prüfung der Bitumina vermittelt und daher in keiner Fachbibliothek fehlen sollte.

H. Hopff

Thermal Degradation of Organic Polymers. Von S. L. MADORSKY. Polymer Reviews, Vol. 7. XIV + 315 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 94 s. – Die Kenntnis des thermischen Abbaus von Polymeren ist sowohl vom Standpunkt der Verarbeitung von Kunststoffen wie für die Analyse von plastischen Massen von praktischer Bedeutung. Aus diesem Grund ist das Erscheinen einer Monographie über dieses Sondergebiet sehr zu begrüßen. Die Einteilung des Stoffes erfolgte nach der chemischen Zusammensetzung und umfaßt außer den Polymerisations- und Polykondensationsprodukten auch das große Gebiet der Kopolymerisate und Kopolykondensate sowie die auf der Basis der Cellulose hergestellten Produkte. Die Einleitung ist der Theorie des thermischen Abbaus und der Pyrolyseapparaturen gewidmet und gibt einen sehr interessanten Überblick über die dabei zu beachtenden Maßnahmen. Zahlreiche experimentelle Daten und ein ausführliches Literaturregister nach jedem Kapitel erleichtern dem Kunststoffanalytiker die Benutzung des Buches. Für die Charakterisierung der Spaltstücke sind auch die Massenspektroskopie und die Gaschromatographie herangezogen worden; doch sind die Infrarotspektren dabei vernachlässigt. – Gesamthaft gesehen, stellt das vorliegende kleine Werk ein wertvolles Hilfsmittel für den Kunststoff-Fachmann dar, das in keiner Kunststoffbibliothek fehlen sollte.

H. Hopff

Zonenschmelzen. Von H. SCHILDKNECHT. XII + 226 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Gebunden DM 26,-. – Kein Reinigungsverfahren hat in den vergangenen zehn Jahren eine derartige Bedeutung erlangt wie das Zonenschmelzen. Es ist wohl kaum übertrieben, zu behaupten, daß auch heute noch ohne Zonenreinigung keine wirtschaftliche Transistorenherstellung möglich wäre. – Die durch wiederholtes Schmelzen und Erstarren erzielbaren Trenneffekte lassen sich aus den Zustandsdiagrammen mehrkomponentiger Systeme herleiten. Die geschwindigkeitsbedingten Verschiebungen des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten können an den Gesetzen der einfachen, gerichteten Erstarrung beurteilt werden. Durch eine recht ausführliche Systematik der Zustandsdiagramme und eine eingehende Besprechung der Seigerungserscheinungen wird das vorliegende Buch diesen beiden Wurzeln zum Verständnis der Zonenreinigung voll gerecht. – Für den Praktiker gedacht sind die sehr reichhaltigen Bauzeichnungen und Angaben über Zonenreinigungsanlagen. Entsprechend den schon erwähnten theoretischen Zusammenhängen werden im selben Abschnitt auch Apparaturen für Erstarrungsmessungen beschrieben, während leider, vielleicht bewußt, die Angaben über die Bestimmung von Zustandsdiagrammen allzu knapp gehalten sind. Der Wert dieses recht umfangreichen Kapitels liegt wohl weniger in den einzelnen Konstruktionsplänen und Aufnahmen als in der eindeutigen Aussage, daß jede Problemgruppe ihre eigene, angepaßte Anlage zum Zonenschmelzen verlangt. Mit andern Worten: Es gibt keine generelle «Idealapparatur» für Zonenreinigung. – Ein letzter Abschnitt schließlich bringt eine Fülle praktischer Beispiele über die Zonenreinigung einzelner Substanzen und Substanzgemische. Elemente, intermetallische Verbindungen und vorwiegend mehrkomponentige, organische Systeme werden behandelt. In diesen reich mit Zahlenangaben und Figuren belegten Ergebnissen zeigt sich deutlich die große Erfahrung von Professor SCHILDKNECHT, dem heute wohl führenden Wissenschaftler im Gebiet der Zonenreinigung organischer Substanzen. – Durch die klare Systematik des allgemeinen Teils, die

vielseitigen Angaben über Apparate und Einrichtungen, die im letzten Drittel besprochenen Einzelmessungen und nicht zuletzt durch das reichhaltige Literaturverzeichnis (360 Titel) vermittelt das vorliegende Buch einen umfassenden Einblick in die vielseitigen Möglichkeiten der Zonenreinigung und enthält für jeden, der sich mit diesen Fragen befaßt, eine Fülle von Angaben, Anregungen und Ideen.

A. Gümman

Acides, bases et chimie de la liaison covalente. Par C. A. VAN DER WERF. Traduit de l'anglais par J. et M. JOUSSOT-DUBIEN. 120 pages. Masson, Paris 1964. Broché 20 F. – Ce petit livre, original et stimulant, est une monographie destinée en principe à servir de complément au Cours de chimie générale donné aux étudiants de première année. « La chimie est un jeu! » cette affirmation de l'auteur en tête de sa préface donne le ton de cet excellent manuel, écrit dans un style aisé et direct, avec un enthousiasme bien américain et un talent didactique incontestable. L'objet du traité est de conduire le lecteur, par des voies aussi simples et logiques que possible, à élargir de plus en plus les notions fondamentales concernant les acides et les bases, jusqu'à embrasser finalement toutes les réactions dites polaires ou ioniques de la liaison covalente. Après un premier chapitre d'introduction sur la classification des réactions des composés covalents, le chapitre II présente les éléments essentiels de la théorie de BRÖNSTED-LOWRY sur les acides et les bases. L'influence de la structure sur l'acidité et la basicité est étudiée dans le chapitre III; on y souligne judicieusement le rôle de l'électronégativité, de la dimension des ions et de la résonance. Vient ensuite, au chapitre IV, une discussion méthodique de la théorie de l'acidité et de la basicité d'après LEWIS. Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés à un exposé très clair, dans le cadre de la théorie acide-base généralisée, de l'essentiel des conceptions modernes concernant les réactions de substitution nucléophile S_N1 et S_N2 , d'élimination $E1$ et $E2$, d'addition au groupe carbonyle, de substitution aromatique électrophile et d'addition électrophile à la double liaison éthylénique. – Si nous ajoutons que la traduction française nous a paru excellente et la présentation, impeccable, nous ne pouvons que recommander ce petit ouvrage, non seulement aux étudiants débutant en chimie organique, mais encore à tous ceux qui s'intéressent à la chimie moderne et qui pourraient être déconcertés par la terminologie organique contemporaine.

R. Jaurin

La Vie de Berthelot. Par LÉON VELLUZ de l'Académie des Sciences. Edition Plon. – Il serait vain de chercher dans cet ouvrage un exposé détaillé de l'œuvre scientifique de BERTHELOT et le rôle des découvertes de ce savant sur la chimie de la fin du 19^e siècle. Dans des notes, placées en fin de volume, on trouve de larges extraits de la publication de ce savant relatant les conditions qui leur ont permis de réaliser la synthèse du benzène à partir de l'acétylène, sans commentaires. L'auteur donne aussi quelques renseignements sur les travaux de BERTHELOT en thermochimie, mais il ne s'y arrête pas; son but est plutôt de recréer l'atmosphère dans laquelle a vécu cet homme exceptionnel. Il le place dans sa famille. Il vit avec ses amis et ses collègues. C'est l'homme avec ses grandeurs et ses petitesse, en but aux méchancetés de CHEVREUL, en querelle avec PASTEUR pour une place d'inspecteur général dans l'enseignement. En 1872 n'écrivait-il pas: La petite tradition des intrigues et d'égoïsme reprend avec une verve d'acreté. Et puis il y a aussi la belle et sincère amitié avec RENAN. – Il lutte sans répit, pour le développement de l'enseignement de la chimie organique et publie un livre qui aura un très grand retentissement: La chimie organique fondée sur la synthèse, qui fut vertement critiquée par CHEVREUL en 1860. Il pose les premières bases d'une mécanique chimique et il a 36 ans. On crée pour lui une chaire de Professeur de Chimie Organique au Collège de France. Mais la tâche d'examinateur ne lui plaît pas. C'est une des idées les plus stupides, écrivait-il à RENAN, de prendre le temps des gens d'initiative pour l'employer à faire dire des sottises aux débutants. – Esprit ouvert, en avance sur son temps, ne disait-il pas à propos d'une querelle entre chimistes français et allemands: Le génie des races européennes n'est pas si différent qu'on a bien voulu le dire, donnez une culture commune et vous verrez partout surgir des inventions originales. – Après le problème des synthèses, BERTHELOT s'attache aux phénomènes thermochimiques et prédit que cette étude permettra de mieux saisir les élaborations de la synthèse. Il formule alors le principe du travail maximum. – L'intérêt de ce livre vient du fait que l'auteur fait vivre BERTHELOT année après année, qu'on peut suivre son évolution, qu'on fait connaissance avec l'homme dans ses amitiés comme dans ses haines, dans ses aspirations, dans son œuvre politique (il fut deux fois ministre) et scientifique. Et avec lui on retrouve les principaux savants de cette époque: WURTZ, PELOUZE, CARNOT, BIEL et bien d'autres. Une vie passionnante.

D. Monnier

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. – Kurz nach dem ersten Band der Serienpublikation über die Phänomene der Grenz- und Oberflächen ist nun der zweite Band dieser Reihe erschienen. Wie beim Vol. 1 kommen, dargestellt von kompetenten Autoren, in voneinander unabhängigen Kapiteln verschiedene Forschungsgebiete zur Sprache, bei welchen die Oberflächenerscheinungen eine bedeutende Rolle spielen. Wie wertvoll das Buch ist, soll eine kurze Übersicht des Inhaltes darstellen. – In zwei Kapiteln sind die Oberflächenvorgänge bei der physikalischen Adsorption an Gas-Festkörper-Grenzfläche und bei der heterogenen Katalyse diskutiert. Der interessante Erscheinung der Kontaktwinkel ist ein eigenes Kapitel gewidmet. Emulsionen und Flotation sind die Titel von zwei anderen Kapiteln. Von besonderem Interesse für die physikalisch-chemische Betrachtung der Vorgänge in der lebenden Zelle sind die Kapitel, welche die Zelloberflächen und Zellmembranen zum Gegenstand haben. So werden Untersuchungen über die genetische Beeinflussung von Zelloberflächen diskutiert. Ein anderes Kapitel ist den bei der Pinozytose auftretenden Grenzflächenvorgängen gewidmet. Zwei weitere Kapitel enthalten wertvolle Informationen einerseits über die Präparation und die Eigenschaften von isolierten Zellmembranen, andererseits über die Interpretation der mikroskopischen Bilder von Zellmembranen. Gewissermaßen als Extravaganza gelangt auch die sogenannte Plastronatmung mit den zwischen einer hydrophoben und einer Wasseroberfläche eingeschlossenen Luftschichten zur Sprache. Auch in diesem Band ist die Darstellung des Stoffes in allen Kapiteln gut. Reiche Literaturnachweise stehen jeweils zur Verfügung. Bei der umfassenden Bedeutung der Vorgänge an Grenzflächen und Membranen ist die Serie «Surface Science» sicher zu begrüßen, und die folgenden Volumina dürften in Anbetracht der Qualität der beiden ersten Bände mit Interesse erwartet werden.

M. Thürk

Physical Chemistry. An Introduction to the Principal Areas of Physical Chemistry. Von D. F. EGGER, N. W. GREGORY, G. HALSEY und B. S. RABINOVITCH. X + 783 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 60s. – Das vorliegende, als Einführung in die Grundlagen der physikalischen Chemie verfaßte neue Lehrbuch fällt durch seine moderne und originelle Darstellungsweise auf. So werden beispielsweise in besonderen Kapiteln die Grundlagen und Werkzeuge der Wellenmechanik, der Quantenmechanik und der statistischen Mechanik behandelt. Exempel und Übungen veranschaulichen den Stoff. Zusammen mit der Thermodynamik – ein besonderes Kapitel ist auch der statistischen Thermodynamik gewidmet – werden diese Werkzeuge in didaktisch geschickter Form zur Beschreibung des physikalisch-chemischen Geschehens verwendet. Die wichtigsten Gebiete der Physikalischen Chemie werden von diesem Lehrbuch wirklich erfaßt. Mit Betrachtungen über einige Aspekte der elektromagnetischen Strahlung und der Materie beginnt das Buch und bringt in den ersten Kapiteln die quanten- und wellenmechanische Darstellung von Atomen und Molekülen, die in späteren Kapiteln mit den Phänomenen der Streuung, Beugung, Resonanz und der optischen Spektren beschrieben werden. Einer schön dargestellten Theorie der Gase folgen gut und übersichtlich aufgebaute Kapitel über Phasengleichgewichte, thermodynamische Eigenschaften chemischer Substanzen, chemische Gleichgewichte, Lösungen, Transportvorgänge und Reaktionsgeschwindigkeiten, chemische Kinetik, Prozesse unter Nichtgleichgewichtsbedingungen und als letztes Kapitel eine Darstellung der Grenzflächenphänomene. Bei vielen Gelegenheiten haben die Autoren neue Forschungen berücksichtigt. Die Physikalische Chemie findet in diesem neuen Lehrbuch wirklich eine anregende, gute und umfassende Darstellung.

M. Thürk

Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings, Part I and II. Von A. WEISSBERGER. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 19. XXII + 1174 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden, beide Bände zusammen 488s. – Vor kurzem konnte im Rahmen der WEISSBERGERSchen Serie das Erscheinen des vierten Pyridinbandes und damit des Abschlusses der Pyridinchemie gemeldet werden. Fast gleichzeitig sind nun die Zusammenfassungen über die Heterozyklen mit 3- und 4-Ringen im Buchhandel angeboten worden. Daß der Hauptteil des ersten Bandes durch die Äthylenoxyde oder Epoxyde ausgefüllt wird, ist nicht verwunderlich, es brauchte sogar eine ganz meisterhafte Darstellung von A. ROSOWSKY (Harvard University), um den riesigen Stoff, dessen Umfang erst beim Durchblättern so eigentlich in Erscheinung tritt, gedrängt und übersichtlich zu gruppieren. Die Aziridine (Äthylenimine), die zweitwichtigste Verbindungskategorie, dargestellt von P. E. FANTA (Illinois Institute of Tech-

nology), hat demgegenüber auf weit engerem Raum Platz. Bedeutend weniger bekannt sind die Äthylensulfide (D. D. REYNOLDS und D. L. FIELDS, Kodak, Rochester) sowie die Oxyrane (W. D. EMMONS, Rohm & Haas, Philadelphia). Die heterozyklischen 4-Ringe, die im zweiten Band beschrieben werden, sind viel weniger verbreitet als ihre 3-Ring-Analogen. Wie viel Arbeit jedoch bereits auch auf diesem Gebiet investiert wurde, wird schon bei der Durchsicht des 1. Kapitels über die Thietane (Y. ETIENNE, R. SOULAS, H. LUMBROSE, Kodak, Vincennes bzw. Sorbonne) offenbar. Zu den Oxetanen sind auch die β -Lactone (Propiolacton und Derivate) zu rechnen (Y. ETIENNE und N. FISCHER). Sie sind am meisten bearbeitet und stellen das wichtigste Kapitel des zweiten Bandes dar. Über die Triäthylenimine oder Azetidine wird in einer wohlgeordneten Zusammenstellung von J. A. MOORE (University of Delaware) berichtet. Unter die Azetidinone fällt auch das Penicillin, so daß die unendlichen Bemühungen zu dessen Abbau und Synthese hier ebenfalls zusammengefaßt vorliegen. W. D. EMMONS bringt eine Übersicht über 4-Ringe mit zwei Heteroatomen (β -Sultone, 1,2-Oxazetidine). An den Anfang des zweiten Bandes gehörte eigentlich das Kapitel über Oxethane (S. SEARLES, Kansas University).
A. Marxer

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Oligosaccharides*. Von R. W. BAILEY. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology, Biochemistry Division, Vol. 4. VIII + 179 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 60 s.
- High Efficiency Air Filtration*. Von P. A. F. WHITE und S. E. SMITH. XII + 314 Seiten. Butterworths, London 1964. Gebunden 82 s 6 d.
- Advances in Protein Chemistry*, Vol. 19. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL und F. M. RICHARDS. VIII + 408 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.50.
- Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band XII/2: *Organische Phosphor-Verbindungen*. Vierte, völlig neugestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. LXXXVII + 1131 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1964. Gebunden DM 280,-.
- Molecular Complexes in Organic Chemistry*. Von L. J. ANDREWS und R. M. KEEFER. VIII + 196 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 8.75.
- Die Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie*. 19. Bericht über die Tätigkeit der Anstalt in der Zeit vom 1. April 1960 bis 31. Dezember 1963. Von S. W. SOUCL. 78 Seiten. München 1964. Broschiert.
- Structure and Function in Biological Membranes*, Vol. 1. Von J. L. KAVANAU. XIV + 321 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1965. Gebunden \$ 10.95.
- Chemical Binding and Structure*. Von J. E. SPICE. XIV + 395 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/Paris/Frankfurt 1964. Steif geheftet 21 s.
- Industrielle Keramik*, 1. Band: *Die Rohstoffe*. Von F. SINGER und S. S. SINGER. XII + 542 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York 1964. Gebunden DM 60,-.
- The Law of Mass Action*. A Centenary Volume 1864–1964. Herausgegeben von Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo. 194 Seiten. Universitetsforlaget, Oslo 1964. Broschiert.
- Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry, for the Period 1961–1962*. Edited by N. KHARASCH und W. WOLF. X + 260 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris/Los Angeles 1964. Gebunden £3 10 s.
- Lehrbuch der organischen Chemie*. Von W. LANGENBECK. 20., neubearbeitete Auflage. XVII + 584 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1964. Gebunden DM 16,-.
- Symposium on Photochemistry*. Proceedings of a Meeting held in September 1961 in Hong Kong. Herausgegeben von H. R. ARTHUR. XIV + 256 Seiten. Hong Kong University Press. Oxford University Press, London 1965. Gebunden 75 s.
- Mises au point de chimie analytique, organique, pharmaceutique et biomatologique*, treizième série: *Les colorants naturels et de synthèse à usage pharmaceutique et alimentaire*. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. 236 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Cartoné 66 F.
- Optical Circular Dichroism*. Principles, Measurements and Applications. Von L. VELLUZ, M. LEGRAND und M. GROSJEAN. XII + 247 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Academic Press, New York/London 1965. Gebunden DM 40,-.
- Dechema-Werkstoff-Tabelle*. Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, 2. Lieferung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von

E. RABALD und D. BEHRENS. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Lose Blätter, gelocht für Ordner.

The Precession Method in X-Ray Crystallography. Von M. J. BUEGER. XVI + 276 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 102 s.

Metabolism and Physiological Significance of Lipids. Proceedings of the Advanced Study Course held at Cambridge, September 1963. Herausgegeben von R. M. C. DAWSON und D. N. RHODES. X + 657 Seiten. John Wiley, London/New York/Sydney 1964. Gebunden 147 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Gefrierätzung, ein neues Verfahren der elektronenmikroskopischen Präparation lebender Gewebe und Zellen

Die herkömmliche Dünnschnitt-Technik ist mit gewissen Unsicherheiten durch Artefaktbildungen bei der Einbettung der Präparate und durch Deformationen oder gar Zerstörung der Gewebe, Zellen und ihrer Feinstrukturen behaftet. Zudem werden diese praktisch immer durchgeschnitten, so daß ihre Oberflächenstruktur nicht untersucht werden kann.

Dr. H. MOOR vom Institut für allgemeine Botanik an der ETH in Zürich hat eine Gefrierätztechnik entwickelt, bei der lebende Gewebe zuerst im Bruchteil einer Sekunde auf mindestens -100°C eingefroren werden, wobei die Zellen keinerlei Schaden erleiden, so daß ihre Struktur und Lebensfähigkeit erhalten bleiben. Im Hochvakuum wird das erstarrte Präparat angeschnitten bzw. angebrochen und damit eine ebene Schnittfläche durch Eis und Objekt geschaffen. Durch langsame Vakuumsublimation des Eises werden die eingeschlossenen Objektstrukturen oberflächlich bloßgelegt, d. h. daß durch diese Ätzung der Schnittfläche ein Relief des Objekts entsteht. Dieses Relief kann mit Hilfe einer kombinierten Platin-Kohle-Bedampfung sehr genau abgebildet werden. Das Präparat muß nun nur noch aufgetaut und der Abdruck vom Objekt abgelöst und auf einen Objektträger gebracht werden.

Die Gefrierätztechnik liefert im Gegensatz zur Dünnschnittmethode nicht nur Präparatschnitte, sondern auch Oberflächenansichten der Zellen und ihrer Membransysteme, wie z. B. Ansichten der Plasmahaut bei teilweise weggebrochener Zellwand, Oberflächenbilder von Zellkernen, Vakuolen, Mitochondrien usw. und Bruchflächen dieser Zellorganellen. Damit bietet die Gefrierätzmethode ganz neue Möglichkeiten, besonders für die Untersuchung biologischer und medizinischer lebender Objekte wie Mikroorganismen, pflanzliche Zellen und tierische Gewebe.

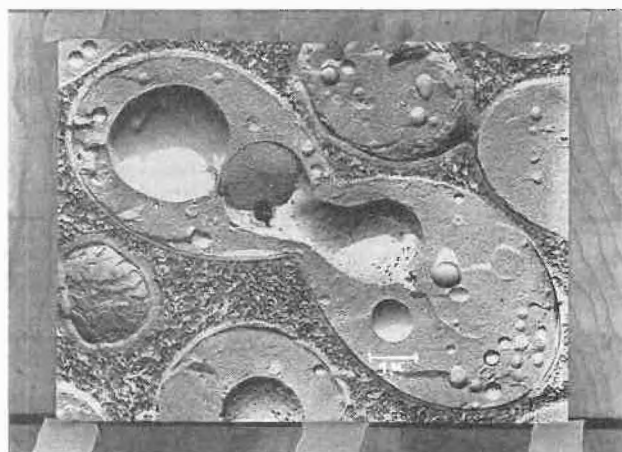


Abb. 1. Eine in Teilung begriffene Hefezelle

Die Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten, Balzers (Fürstentum Liechtenstein), welche sich schon seit vielen Jahren mit der apparativen Seite der Präparationstechnik befaßt und sehr moderne und vielseitige Hochvakuumspezialanlagen baut, bringt aufgrund engster Zusammenarbeit mit H. MOOR eine verfahrensreife Anlage für diese neueste Präparationsmethode auf den Markt.

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

II. Katalysatoren, Inhibitoren und Regler der Polymerisation

Über Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren*

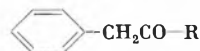
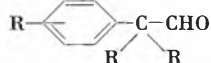
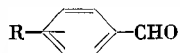
Von H. HOPFF und E. K. KLEINER**

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Wird bei der Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen Phenyläthylenglykol als Alkoholkomponente eingesetzt, so erfolgt bei der Schmelzkondensation nach unseren Untersuchungen eine teilweise Umlagerung des Phenyläthylenglykols in Phenylacetaldehyd. Werden die Polyesterharze in Styrol gelöst, so erfolgt trotz Zugabe von Hydrochinon auf Grund der polymerisationsanregenden Wirkung des gebildeten Phenylacetaldehyds Gelierung¹. Diese unerwartete Initiatorwirkung des Phenylacetaldehyds sowie die Feststellung, daß bei der Härtung von handelsüblichen Polyester-Styrol-Lösungen Polymerisate mit zum Teil verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten wurden, hat uns veranlaßt, ausgehend von Phenylacetaldehyd strukturverwandte Verbindungen auf deren Initiatorwirkung hin zu untersuchen².

Aliphatische und aromatische Aldehyde, α -disubstituierte Phenylacetaldehyde, Phenyllessigsäure, deren Ester, Amid und Chlorid zeigen keine Initiatorwirkung. Wie Phenylacetaldehyd hingegen wirken die kern- und α -monosubstituierten α -Phenylcarbonylverbindungen I, II und III sowie die Amide IV und V, wobei allerdings zwischen den einzelnen Initiatorgruppen beträchtliche Aktivitätsunterschiede festgestellt werden können (Formelbild 1).

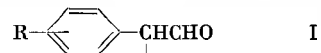
R-CHO



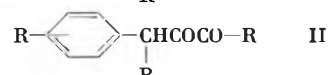
R = -NH₂, -OC₂H₅

-OH, -Cl

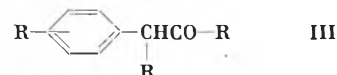
Nichtwirksame Verbindungen



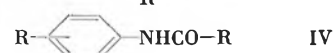
I



II



III

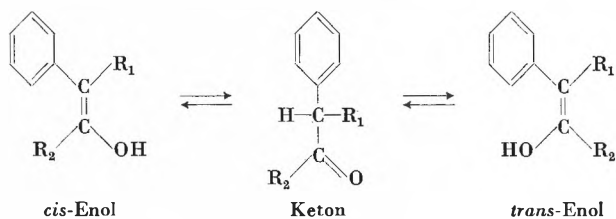


IV



V

Initiatoren



Formelbild 1

An α -Phenylcarbonylverbindungen, deren tautomere Formen isoliert werden können, kann gezeigt werden, daß die Enolisomeren die wirksamen Verbindungen darstellen. Dabei zeigen die offenen *trans*-Enole gegenüber *cis*-Enolchelaten etwas höhere Aktivität³. Desgleichen

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

** Gegenwärtige Adresse: Geigy Chemical Corporation, Ardsley, New York.

¹ E. K. KLEINER, Teil der Dissertation, ETH, Zürich 1961.

² H. HOPFF und E. K. KLEINER, *Chimia* 16 (1962) 130.

³ Als *cis*-Enol wird diejenige Form bezeichnet, welche in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe den Substituenten R₁ trägt.

sind in der Ketoform vorliegende α -Phenylcarbonylverbindungen um so wirksamere Initiatoren, je größer deren Enolisierungstendenz ist. Die Initiatorwirkung der aromatisch substituierten Enole beruht darauf, daß diese äußerst leicht peroxygeniert⁴ werden unter Bildung von Ketohydroperoxyden, welche die Radikalpolymerisation auslösen⁵. Da die Enolisomeren die der Peroxygenierung zugänglichen Tautomeren darstellen, wird die Initiatoraktivität in dem Maße erhöht, wie die Enolisierungstendenz der α -Phenylcarbonylverbindungen durch die Substituenten R_1 bis R_3 erhöht wird. So führt die Substitution eines Wasserstoffatoms am α -Kohlenstoffatom durch Elektronenakzeptoren wie Keto-, Ester- und Cyanogruppen infolge der resonanzstabilisierenden Wirkung auf die enolische Doppelbindung zu sehr aktiven Initiatoren, während durch die Zurückdrängung der Enolisierung durch α -Substituenten auch die Initiatoraktivität herabgesetzt wird⁶. Durch Substitution des Aldehydwasserstoffs im Phenylacetaldehyd durch Carbonylgruppen wird die Enolisierungstendenz erhöht, durch Alkyl- und Arylreste verringert und dadurch die Initiatoraktivität herauf- oder herabgesetzt⁷. Benzylketone (III) besitzen deshalb gegenüber den Phenylacetaldehyden (I) und den Benzyl diketoverbindungen (II) bedeutend geringere Aktivität. Ebenso verringern Kernsubstituenten, welche als Elektronendonatoren die Aktivität des Wasserstoffs am α -Kohlenstoffatom herabsetzen, die Initiatoraktivität.

α -Phenylcarbonylverbindungen als Initiatoren für die Kopolymerisation von ungesättigten Polyesterharzen mit Styrol

Da in der Polyester-Styrol-Lösung einerseits die Enolisierung von α -Phenylcarbonylverbindungen, welche zur Chelatbildung fähig sind, dank der hohen desmotropen Konstanten des Styrols verstärkt und die Keto-Enol-Umlagerung durch die H-Ionen beschleunigt wird⁸, andererseits der Zerfall auch der stabileren tertiären Hydroperoxyde⁹ durch das saure Polyesterharz stark katalysiert wird, sind α -Phenylcarbonylverbindungen insbesondere für die Polyesterhärtung von Interesse.

⁴ Als Peroxygenierung wird die Einwirkung von Luftsauerstoff auf organische Verbindungen unter Bildung von Peroxyden bezeichnet; vgl. A. RIECHE, E. SCHMITZ und M. SCHULZ, *Z. Chem.* 3 (1963) 443. A. RIECHE, *Kunststoffe* 54 (1964) 428.

⁵ E. P. KOHLER, *Amer. Chem. J.* 36 (1906) 177, 529, 37 (1907) 369. E. P. KOHLER und R. B. THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 887. R. C. FUSON, E. W. MAYNERT und W. Y. SHENK, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1939. R. C. FUSON, B. C. MCKUSICK und F. W. SPANGLER, *ibid.* 67 (1945) 597; vgl. aber J. RIGAUDY, *C. R. Heb. Séances Acad. Sci.* 226 (1948) 1993. R. C. FUSON und H. L. JACKSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1637.

⁶ H. HENECKA, *Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen*, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1950, S. 15, 18, 24 und 41.

⁷ S. FORSÉN und M. NILSSON, *Ark. Kemi* 19 (1962) 569.

⁸ Siehe ⁶, S. 7, 12 und 41.

⁹ HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band VIII/III, Verlag Thieme, Stuttgart 1952, S. 66. C. WALLING, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley & Sons, London 1957, S. 503.

Phenylacetaldehyd-Initiatoren (I)

Auf Grund von Untersuchungen der Halbacetalbildung von Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd und 4-Methylphenylacetaldehyd sowie der Trimerisierung von Phenylacetaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff schließt MÜLLER¹⁰ auf die Existenz der Enolautomeren dieser Aldehyde. Wir haben mit Kernresonanzspektren festgestellt, daß Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd und Diphenylacetaldehyd in reiner Ketoform vorliegen (Abb. 1 a bis c)^{11, 12}.

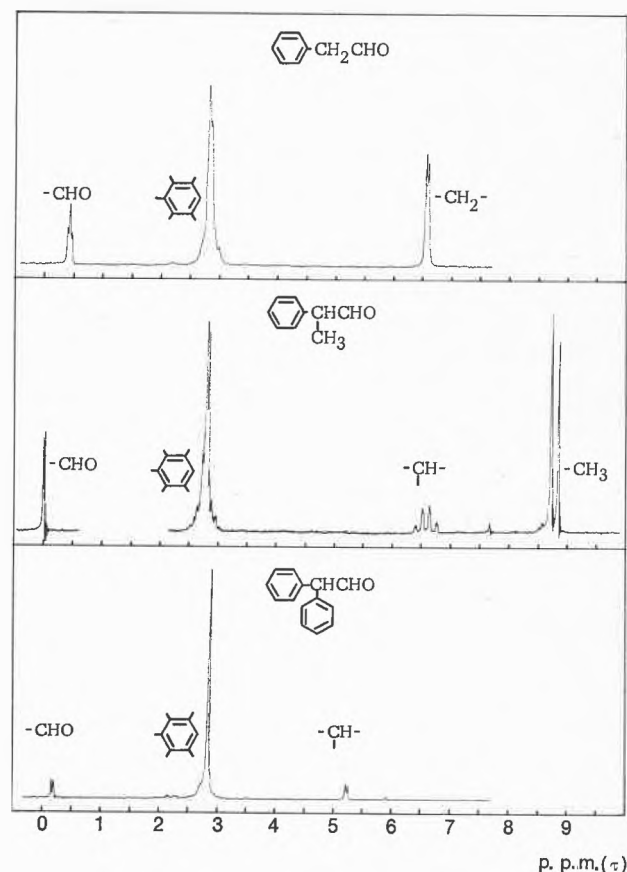


Abb. 1 a bis c. NMR-Spektren von Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd und Diphenylacetaldehyd

Phenylacetaldehyd zeigt ein Triplett bei 0,62 p.p.m. (1 H), ein nicht aufgelöstes Multipllett bei 2,92 p.p.m. (5 H) und ein Dublett bei 6,71 p.p.m. (2 H), welche der Formyl-, Phenyl- und Methylengruppe zugeordnet werden müssen.

Hydratropaaldehyd zeigt ein Dublett bei 0,40 p.p.m. (1 H), ein Multipllett bei 2,75 p.p.m. (5 H), ein Quadru-

¹⁰ A. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 1231, 19 (1936) 225; *Fette u. Seifen* 53 (1951) 221.

¹¹ Wir danken Herrn Dr. J. SCHULZE, Geigy Chemical Corp., Ardsley-New York, für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

¹² Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer ohne Lösungsmittel bei 30°C aufgenommen. Als interne Referenz wurde TMS benützt. Die beigefügten Zahlen (z.B. 1 H) betreffen die durch elektronische Integration ermittelte, auf- bzw. abgerundete ganzzahlige Protonenzahl des betreffenden Signals.

plett bei 6,52 p.p.m. (1 H) und ein Dublett bei 8,71 p.p.m. (3 H), welche der Formyl-, Phenyl-, Methin- und Methylgruppe zugeordnet werden müssen. Das schwache Signal bei 7,6 p.p.m. stammt von Spuren des Enol-automeren (vgl. Abb. 2).

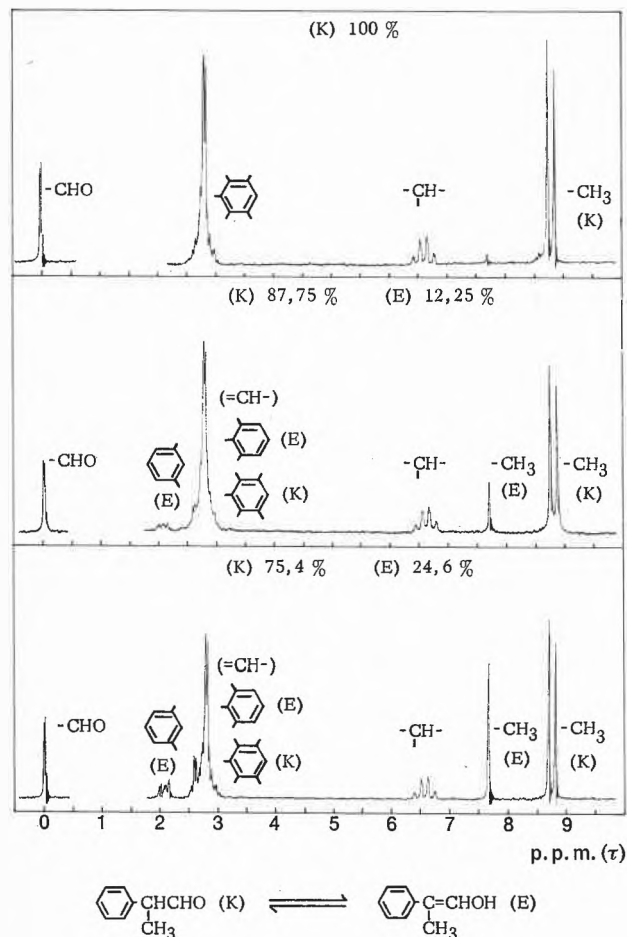


Abb. 2a bis c. NMR-Spektren von Hydratropaaldehyd mit variablen Enolgehalten

Diphenylacetaldehyd zeigt ein Dublett bei 0,21 p.p.m. (1 H), ein nicht aufgelöstes Multipllett bei 2,83 p.p.m. (10 H) und ein Dublett bei 5,23 p.p.m. (1 H), welche der Formyl-, Phenyl- und Methingruppe zugeordnet werden müssen. Wegen des «Deshielding»-Effektes der Phenylgruppe am α -Kohlenstoffatom wird das Methinsignal nach tieferem Feld verschoben. In allen drei Spektren zeigen Formyl- und Methylen- bzw. Formyl- und Methinsignale die in erster Näherung erwarteten gleichen Kopplungskonstanten. Desgleichen zeigen Methin- und Methylsignal des Hydratropaaldehyds identische Kopplungskonstanten.

Phenylacetaldehyd: $J_{\text{CHO}, \text{CH}_2} = 2,1 \text{ Hz}$

Hydratropaaldehyd: $J_{\text{CHO}, \text{CH}} = 1,5 \text{ Hz}$

$J_{\text{CH}, \text{CH}_2} = 6,6 \text{ Hz}$

Diphenylacetaldehyd: $J_{\text{CHO}, \text{CH}} = 2,0 \text{ Hz}$

Hydratropaaldehydspektren mit verschiedenen Enolgehalten zeigt Abb. 2a bis c^{13,14}. Die Verschiebung des Ketogleichgewichts zeigt die erwartete Verringerung der Formyl-, Methin- und Methylsignale, während das Integral der aromatischen Protonen konstant bleibt.

Als neue Signale erscheinen für die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe des Enols bei 2,05 p.p.m. ein Multipllett und für die Methylgruppe des Enols ein Singulett bei 7,6 p.p.m., die beide wegen des «Deshielding»-Effekts nach tieferem Feld verschoben sind. Das Signal der Hydroxylgruppe wird nicht festgestellt, während das Methinsignal des Enolautomeren im Bereich des Aromatenmultiplletts vermutet wird. Das Verhältnis der Integrale der Methylsignale der Keto-Enol-Tautomeren gibt für Abb. 2b 12,25 und für Abb. 2c 24,6 % Enolgehalt an.

Wie FORSÉN und NILSSON⁷ anhand von NMR-Spektren zeigen, liegen α -monosubstituierte Phenylacetaldehyde mit Ester-, Keto- und Cyano-Substituenten am α -Kohlenstoffatom in reiner Substanz wie unpolaren Lösungsmitteln allgemein in der Enolform vor (Formelbild 2). Phenylformylelessigsäurenitril (VI) und Phenylmalondialdehyd (VII) bilden reine *cis*-Enolchelate, während die Methyl- und Äthylester der Phenylformylelessigsäure (VIII) sowohl als *cis*-Enolchelate (α -Form) (VIIIb) wie als *trans*-Enole (β - bzw. γ -Form) (VIIIc) isoliert werden können^{15,16}.

Der flüssige α -Äthylester enthält dabei in der Gleichgewichtslösung etwa 8 % des Ketoisomeren (VIII)⁷. Phenylformylelessigsäureanilid läßt sich ebenfalls in zwei isomeren Enolformen isolieren, die beide die Ferrichlorid-Reaktion zeigen, deren Zuordnung aber nicht mit Sicherheit feststeht¹⁷. Wie RUSSELL und CSENDES zeigen, bildet Formyldeoxybenzoin ein *cis*-Enolchelate (α -Form) (IXb) mit enolisierter Benzoylgruppe und ein offenes *cis*-Enol (β -Form) mit enolisierter Formylgruppe¹⁸.

Die Wirksamkeit dieser Phenylacetaldehyde als Initiatoren bei der Polyesterhärtung wurde bestimmt, indem je 20 g einer Standard-Polyester-Styrol-Lösung PES-1¹⁹ mit je $1,66 \cdot 10^{-4}$ Mol des entsprechenden Phenylacetaldehyds (entspricht 2 Gew.-% Phenylacetaldehyd)

¹³ Destillierter Hydratropaaldehyd (Firma Matheson Coleman & Bell, Norwood) wurde redestilliert und die bei 11 mm Hg und 83 °C konstant siedende Fraktion unmittelbar nach der Destillation mittels NMR-Spektren auf deren Enolgehalt hin untersucht. Die gaschromatographische Reinheit der Fraktionen war > 99 %.

¹⁴ Destillationsfraktion 1: ($n_D^{20} = 1,5205$) 24,60 % Enol,
 » » 3: ($n_D^{20} = 1,5185$) 12,25 % Enol,
 » » 5: ($n_D^{20} = 1,5170$) ~ 0 % Enol.

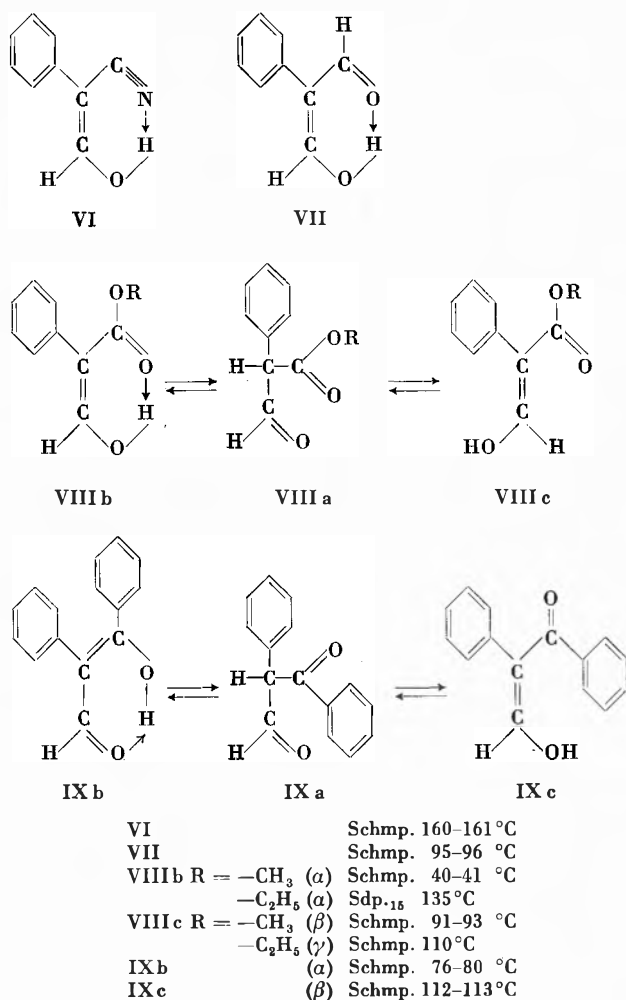
¹⁵ W. WISLICHENUS, *Liebigs Ann. Chem.* 413 (1917) 222.

¹⁶ W. DIECKMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 50 (1917) 1375.

¹⁷ W. WISLICHENUS und R. ERBE, *Liebigs Ann. Chem.* 421 (1920) 121.

¹⁸ P. B. RUSSELL und E. CSENDES, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5714.

¹⁹ 2 Teile eines aus 1 Mol Maleinsäureanhydrid, 1,5 Mol Phthalsäureanhydrid, 1,6 Mol Äthylenglykol und 1 Mol Diäthylenglykol durch Schmelzkondensation hergestellten Polyesters mit einer Säurezahl von 25,7 und einem Isomerisierungsgrad von 80,4 % Maleinsäureanhydrid in Fumarsäure, werden in 1 Teil monomeren Styrol gelöst. Diese Polyester-Styrol-Lösung PES-1 besitzt eine Säurezahl von 17,2.



Formelbild 2

polymerisiert und dabei die Gelzeiten bestimmt und die Härtungskurven aufgenommen wurden²⁰.

Die Resultate in Tabelle 1 zeigen, daß mit sämtlichen geprüften Phenylacetaldehyden Gelzeiten zwischen 3 und 12 Minuten erhalten werden, während aliphatische und aromatische Aldehyde sowie disubstituierte Phenylacetaldehyde, wie Triphenylacetaldehyd und 2,4-Diphenylcrotonaldehyd, nach 60 Minuten noch keine Gelierung zeigen.

β-Phenylpropionaldehyd nimmt mit einer Gelzeit von 14,5 Minuten eine Zwischenstellung ein. Deutlich geringere Aktivität als Phenylacetaldehyd zeigen 4-Methoxy- und 2,4,6-Trimethylphenylacetaldehyd sowie Diphenylacetaldehyd und Phenylmalondialdehyd, während Hydratropaaldehyd, der nicht wie Phenylacetaldehyd eine Eigenpolymerisation eingeht, etwas akti-

²⁰ Als Gelzeit wird die Zeit verstanden, welche zwischen Polymerisationsstart und dem Zeitpunkt verstreicht, bei dem das Gel beim Herausziehen eines 4 mm dicken, bis zur Harzmitte reichenden Glasstabes nicht mehr zusammenfließt. Die Härtungskurven (Zeit-Temperatur-Kurven) wurden mit bis zur Harzprobenmitte reichenden Thermoelementen oder Thermometern aufgenommen. Die bei der Härtung maximal erreichte Temperatur wird als Spitzentemperatur bezeichnet.

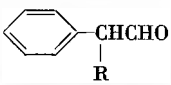
Tabelle 1. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Aldehyd-Initiatoren
Menge PES-1 : 20 g. Initiatormenge: $1,66 \cdot 10^{-4}$ Mol/g PES-1

Art des Initiators	Temperatur (°C)	Gelzeit (Min.)	Spitzentemperatur (°C) nach (Min.)
R--CH ₂ CHO			
R = –H	100	4,0	131,5 17,0
–4-CH ₃	»	4,5	136,0 15,0
–4-OCH ₃	»	11,0	113,5 22,0
–2,4,6-CH ₃	»	12,0	108,5 21,5
-CHCHO			
R = –CH ₃	»	3,5	137,5 10,5
–CN	»	3,25	120,0 14,0
–COOCH ₃ (α)	»	3,5	125,0 15,0
(β)	»	3,5	137,5 14,0
–COOC ₂ H ₅ (α)	»	3,0	128,0 14,0
–CONHC ₆ H ₅ (α)	»	3,5	118,0 14,0
–COC ₆ H ₅ (α)	»	3,25	129,5 14,0
(β)	»	6,0	112,0 20,0
–C ₆ H ₅	»	6,0	107,0 10,0
–CHO	»	10,0	106,0 28,0
-CH ₂ CH ₂ CHO	100	14,5	118,5 39
-CHCHO			
R = –H	80	8,0	
–CH ₃	»	6,0	
–CN	»	5,25	
–COOCH ₃ (α)	»	6,5	
(β)	»	4,0	
–COOC ₂ H ₅ (α)	»	5,5	
(γ)	»	5,25	
–CONHC ₆ H ₅ (α)	»	6,75	
(β)	»	6,5	
R-CHO			
R = –Alkyl, C ₁ –C ₄	100	> 60	
R--CHO			
R = –H, –CH ₃ , –OCH ₃ , –OH, –Cl, –NO ₂	»	> 60	
() 3-CHO	»	> 60	
-CH ₂ CH=C-CHO	»	> 60	

ver ist. Der Vergleich der Gelzeiten der in Enolform vorliegenden Abkömmlinge der Phenylformyllessigsäureester mit Phenylacetaldehyd und Hydratropaaldehyd zeigt wohl, daß mit den Enolen kürzere Gelzeiten (vgl. Gelzeiten bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C) erhalten werden können. Die hohen Spitzentemperaturen, die mit Phenylacetaldehyd und Hydratropaaldehyd erhalten werden, zeigen jedoch deutlich, daß nach der anfänglich geringeren Polymerisationsgeschwindigkeit die Härtung ebenso schnell verläuft wie

mit Initiatoren, die im sauren PE-Harz nicht zuerst in die Enolform umgelagert werden müssen. Die Gelzeiten bei 80°C zeigen ferner, daß die *trans*-Enole der Methyl- und Äthylester der Phenylformylelessigsäure etwas höhere Aktivität besitzen als die *cis*-Enolchelat. Ebenso zeigen die Enolisomeren des Formyldeoxybenzoin einen bemerkenswerten Aktivitätsunterschied, wobei das stärker resonanzstabilisierte α -Isomere mit enolisierter Benzoylgruppe die aktivere Form darstellt. Werden die Methyl- und Äthylester der Phenylformylelessigsäure destilliert oder längere Zeit erhitzt, so wird das Keto-Enol-Gleichgewicht auf Seite des Ketotautomeren verschoben. Mit zunehmendem Gehalt des Ketotautomeren sinkt dabei die Aktivität, wie die Gelzeiten und Spitzentemperaturen in Tabelle 2 zeigen^{16, 21}.

Tabelle 2. Einfluß des Keto-Enol-Gleichgewichtes bei Phenylformylelessigester-Initiatoren (2 Teile/100 Teile PES-1) auf die Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 bei 80°C

Art des Initiators	Enolgehalt (%)	Gelzeit (Min.)	Spitzentemperatur (°C) nach (Min.)
			
R = -COOCH ₃ (a)			
destillierte, 5 Tage alte Probe	98,65	6,75	91,0 23
destillierte Probe, nach 5 Tagen 1 Std. auf 80°C erhitzt	95,5	8,75	88,75 27
destillierte, 30 Min. alte Probe	86,75	10,5	86,75 28
R = -COOC ₂ H ₅ (a)			
destillierte, 2 Tage alte Probe	91,3	8,5	87,5 30
1 Tag alte Probe, 30 Min. auf 80°C erhitzt	85,5	10,0	87,5 34
destillierte, 50 Min. alte Probe	82,0	13,0	86,0 40

Verbindungen, welche in der sauren Polyester-Styrol-Lösung bei erhöhter Temperatur Phenylacetaldehyde bilden, zeigen ebenfalls Initiatorwirkung (Tabelle 3). So weisen die isolierbaren und sehr instabilen Hydrate und Alkoholate des Phenylformylelessigsäurepiperidids eine etwas höhere Aktivität auf als die freie Verbindung. Die Salze von Phenylacetaldehyden wirken mit Ausnahme des Natriumsalzes als bedeutend schwächere Initiatoren und zeigen neben einer geringen Löslichkeit in der Polyester-Styrol-Lösung den Nachteil, trübe und gefärbte Polymerisate zu geben. Zu den wirksamsten Initiatoren dieser Klasse zählt Styroloxyd, dessen polymerisationsanregende Wirkung von BEHNKE²² wie von GROTZ und GUNDERSON²³ festgestellt worden ist. Ob-

Tabelle 3. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Verbindungen, welche im sauren PES-Harz bei erhöhter Temperatur Phenylacetaldehyd-Initiatoren bilden

Art des Initiators	Initiatormenge	Temperatur (°C)	Gelzeit (Min.)
Phenylformylelessigsäurepiperidid (α)	0,5 · 10 ⁻⁴ Mol/g PES-1	80	5,5
-Hydrat	»	»	3,75
-Methylalkoholat	»	»	4,75
-Äthylalkoholat	»	»	4,5
Phenylformylelessigsäurenitril	0,5 T./100 T. PES-1	100	4,5
-Natriumsalz	»	»	4,5
-Kobalt (II) salz	»	»	9,5
-Kupfer (II) salz	»	»	10,5
-Nickel (II) salz	»	»	12,0
Phenylformylelessigsäuremethylester (α)	0,25 T./100 T. PES-1	100	8,0
-Natriumsalz	»	»	11,0
-Kobalt (II) salz	»	»	11,5
-Nickel (II) salz	»	»	13,0
-Kupfer (II) salz	»	»	45,0
Phenylacetaldehyd	1,66 · 10 ⁻⁴ Mol/g PES-1	100	4,0
Styroloxyd	»	»	4,0
Phenylacetaldehyddiacetat	»	»	4,5
β -Acetoxystyrol	»	»	8,5
β -Methoxystyrol	»	»	11,0
β -Äthoxystyrol	»	»	13,0
Phenylacetaldehyddimethylacetal	»	»	28,0

wohl von BEHNKE allgemein Epoxyde für die Polyesterhärtung beansprucht werden, zeigen die in der Patentschrift angeführten Ergebnisse deutlich, daß nur Epoxyde, welche am α -Kohlenstoffatom einen Phenylrest tragen, als polymerisationsanregend bezeichnet werden können. In der Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit zeigen auch Phenylacetaldehyddiacetat, β -Acetoxystyrol, β -Methoxy- und β -Äthoxystyrol sowie Phenylacetaldehyddimethylacetal polymerisationsanregende Wirkung.

Benzyl diketoinitiatoren (II)

Der Ersatz des Formylwasserstoffs des Phenylacetaldehyds durch eine Carbonylgruppe erhöht, wie bereits erwähnt, die Enolisierungstendenz sehr stark. Benzyl diketoverbindungen des Typs II liegen in Substanz wie in unpolaren Lösungsmitteln meist als reine Enole vor, obschon es in einigen Fällen möglich ist, das metastabile Ketotautomere zu isolieren. Die Ketotautomeren, welche bedeutend oxydationsbeständiger sind als die Enolisomeren, besitzen eine sehr geringe Initiatorwirkung. Diketoverbindungen ohne Phenylrest und Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom, wie Diacetyl, Benzalacetone, Brenztraubensäure, Phenylglyoxylsäure, Brenztraubensäureester und Benzoylessigsäureester, weisen keine polymerisationsanregende Wirkung auf (Tabelle 4).

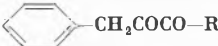
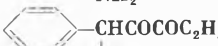
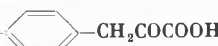
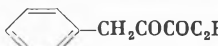
²¹ H. P. KAUFMANN und E. RICHTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58 (1925) 219.

²² E. BEHNKE, *Kunststoff-Rdsch.* 6 (1959) 217, DAS 1035366 (1955), Reichhold Chemie AG.

²³ USP 2839490 (1958), Glidden Co., Erfinder: L. C. GROTZ und F. C. GUNDERSON, *Chem. Abstr.* 52 (1958) 15131.

Tabelle 4. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-I mit Diketon-Initiatoren

Menge PES-I: 20 g. Initiatormenge: $1,66 \cdot 10^{-4}$ Mol/g PES-I

Art des Initiators	Temperatur (°C)	Gelzeit (Min.)	Spitzentemperatur (°C)	nach (Min.)
				
R = -OCH ₃	100	2,25	128	14
-OC ₂ H ₅ (β)	»	2,5	146	10
-OH	»	3,0	119	15
-CH ₂ C ₆ H ₅ (E)	»	3,25	111	11
-CH ₃ (E)	»	3,5	110	16
-NHC ₆ H ₅	»	4,5	121	14
-NHC ₁₀ H ₇	»	5,0	117	17
-NH ₂	»	12,0	-	-
				
R = -H	»	2,5	146	10
-CN	»	3,0	113	12,5
-C ₆ H ₅	»	5,5	108	12
-COCOC ₂ H ₅	»	5,5	118	17
-Br	»	120,0	-	-
				
R = -H	100	3,0	119	15
-OCH ₃	»	3,0	108	10
-CH ₃	»	3,25	102	-
-Cl	»	3,25	107	12
-OH	»	3,5	118	11
				
(α)	80	3,75 *	* Initiatormenge: 2/100 Teile PES-I	
(β)	»	6,5 *		
(γ)	»	20,0 *		
CH ₃ COCOCCH ₃	100	> 120		
C ₆ H ₅ CH=CHCOCCH ₃	»	> 120		
CH ₃ COCOOH	»	~ 75		
C ₆ H ₅ COCOOH	»	> 120		
CH ₃ COCOCOC ₂ H ₅	»	> 120		
C ₆ H ₅ COCH ₂ COCOC ₂ H ₅	»	> 120		

Wie die sehr kurzen Gelzeiten und hohen Spitzentemperaturen der Ester der Phenylbrenztraubensäure zeigen, gehören diese Initiatoren zu den wirksamsten Verbindungen dieser Gruppe. Der Äthylester existiert sowohl in zwei isomeren Enolformen mit positiver Ferrichloridreaktion, deren Zuordnung aber nicht feststeht, sowie einer Ketoform²⁴. Höchste Aktivität zeigt die α-Form (Schmp.: 52°C), etwas geringere Aktivität die β-Form (Sdp.₁₅: 152°C), während die γ-Form, d.h. das Ketotautomere, mit einer Gel-Zeit von 20 Minuten als kaum wirksam bezeichnet werden kann. Die Gelierung erfolgt wahrscheinlich erst, nachdem das Ketotautomere in der Polyester-Styrol-Lösung teilweise in die Enolform umgelagert worden ist. Phenylbrenztrauben-

säure, ein reines Enol²⁵, sowie die Monoenole des Dibenzylglyoxals²⁶ (Schmp.: 86°C) und des Methylbenzylglyoxals²⁷ (Schmp.: 70°C) besitzen geringere Aktivität, wie die tieferen Spitzentemperaturen zeigen. Noch weniger aktiv sind das Anilid, β-Naphthylamid und Amid der Phenylbrenztraubensäure²⁴. Die Einführung eines Substituenten im α-Kohlenstoffatom führt infolge der Resonanzstabilisierung der bereits völlig enolisierten Benzylidiketoverbindung zu keiner Erhöhung der Initiatoraktivität, wie das Beispiel des Phenylcyanbrenztraubensäureesters zeigt²⁸, sondern kann – aus sterischen Gründen durch große α-Substituenten – die Aktivität herabsetzen, wie beim Phenylloxaleessigsäureäthylester gezeigt wird²⁹. Desgleichen besitzt der Diphenylbrenztraubensäureäthylester geringere Aktivität, während Phenylbrombrenztraubensäureäthylester, der keine Ferrichloridreaktion zeigt³⁰, überhaupt unwirksam ist. Wie Phenylbrenztraubensäure liegen auch 4-Methoxy-³¹, 4-Methyl-³², 4-Chlor-³³ und 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure³⁴ in Substanz wie in unpolaren Lösungsmitteln als Enole vor, zeigen die Ferrichloridreaktion und unterscheiden sich von Phenylbrenztraubensäure in der Initiatorwirkung nicht wesentlich.

Benzylketon-Initiatoren (III)

Wie Phenylacetaldehyd sind unsubstituierte Benzylketone reine Ketoverbindungen, die eine bedeutend geringere Enolisierungstendenz als die Phenylacetaldehyde zeigen. VAN HELDEN und KOOYMAN³⁵ zeigen an der säurekatalysierten Oxydation des Desoxybenzoin, bei der es sich um die Oxydation der Enolform handelt, daß die Enolisierung den die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmenden Schritt darstellt. DRUMMOND und WATERS³⁶ wie ICHIKAWA und YAMAGUCHI³⁷ zeigen, daß die Geschwindigkeit dieser Keton-Oxydationen identisch ist mit der Bromierungsgeschwindigkeit, für welche die säurekatalysierte Enolisierung eine bewiesene Tatsache darstellt. Trotz geringer Enolisierungstendenz zeigen Desoxybenzoin, Methyl- und Äthylbenzylketon sowie Dibenzylketon im Vergleich zu Ketonen wie Acetylacetone, Acetophenon, Benzophenon und Benzylacetone, welche keinen Phenylrest sowie mindestens ein Wasser-

²⁵ J. BOUGAULT und R. HEMMERLE, *ibid.* 160 (1915) 100, vgl. auch H. WIELAND, *Liebigs Ann. Chem.* 436 (1924) 238, und S. RUHEMANN und H. E. STAPLETON, *J. Chem. Soc. (London)* 77 (1900) 241.

²⁶ P. RUGGLI und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 741.

²⁷ C. MOUREU, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 186 (1928) 380, *Ann. Chim.* (10) 14 (1930) 283. K. v. AUWERS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 62 (1929) 1317.

²⁸ E. ERLERMAYER jun., *Liebigs Ann. Chem.* 271 (1892) 173.

²⁹ W. WISLIZENUS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 27 (1894) 1092. H. SCHINZ und H. HINDER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1366.

³⁰ H. GAULT und R. WEICK, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 171 (1921) 397.

³¹ G. BILLEK, *Mh. Chem.* 92 (1961) 343.

³² A. J. WAKEMAN und H. D. DAKIN, *J. Biol. Chem.* 9 (1911) 149.

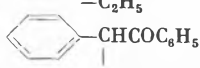
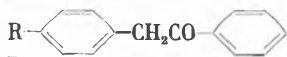
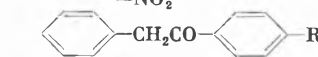
³³ R. SÖDERQUIST, *Svensk Kem. Tidskr.* 34 (1922) 189.

³⁴ W. E. KNOX und B. M. PITT, *J. Biol. Chem.* 225 (1957) 675; vgl. auch G. BILLEK, *Mh. Chem.* 92 (1961) 335, und C. H. DOW, *Nature (London)* 186 (1960) 529.

²⁴ J. BOUGAULT, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 162 (1916) 761. H. GAULT und R. WEICK, *ibid.* 170 (1920) 1394, 171 (1921) 396, 173 (1922) 316.

stoffatom am α -Kohlenstoffatom besitzen, deutliche Initiatorwirkung (Tabelle 5).

Tabelle 5. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Keton-Initiatoren
Menge PES-1: 20 g. Initiatormenge: $1,66 \cdot 10^{-4}$ Mol/g PES-1.
Polymerisations-Temperatur: 100°C

Art des Initiators	Gelzeit (Min.)	Spitzen- temperatur (°C) nach (Min.)	
			
R = $-\text{C}_6\text{H}_5$	4,75	114,5	15
$-\text{CH}_3$	6,5	114,0	23
$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8,5	111,0	20
$-\text{C}_2\text{H}_5$	22,0	—	—
			
R = $-\text{NH}_2$	2,5	104,5	30
$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	3,5	—	—
$-\text{CN}$	4,0	118,5	12
$-\text{OH}$	6,25	—	—
$-\text{COC}_6\text{H}_5$ (E)	7,25	109,5	14
$-\text{C}_6\text{H}_5$	11,5	—	—
$-\text{OCH}_3$	13,0	111,5	26
$-\text{COC}_6\text{H}_5$ (K)	21,0	107,0	34
$-\text{Cl}$	24,0	—	—
$-\text{CH}_3$	50,0	—	—
$-\text{Br}$	95,0	—	—
			
R = $-\text{NH}_2$	3,0	113,0	10
$-\text{CH}_3$	6,25	112,5	18
$-\text{Cl}$	7,0	111,0	17
$-\text{OH}$	11,5	111,0	15
$-\text{NO}_2$	30,0	—	—
			
R = $-\text{OCH}_3$	10,75	108	19,5
$-\text{CH}_3$	11,5	109	25,0
$-\text{OH}$	15,0	105	18,5
$-\text{OCOCH}_3$	15,0	108	27,0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	> 240		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	> 240		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	> 240		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	> 240		
Blindprobe	~190		

Amino- und Anilindesoxybenzoin zeigen wohl kürzere Gelzeiten als Desoxybenzoin, jedoch erfolgt anschließend an die Gelierung ein sehr langsamer Härungsverlauf, wie die tiefen Spitzentemperaturen zeigen. α -Cyandesoxybenzoin zeigt, wie erwartet, eine erhöhte Aktivität³⁸, während Benzoyldesoxybenzoin – wohl aus

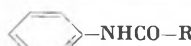
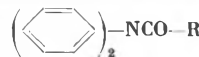
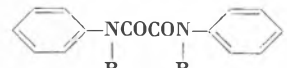
sterischen Gründen – schwächer aktiv ist als Desoxybenzoin. Eine viel geringere Aktivität zeigt das Keto-automere des Benzoyldesoxybenzoin³⁹. Die Gelierung erfolgt erst nach teilweiser Isomerisierung der Ketoform, wie dies deutlich an der Gelbfärbung des Polyesterharzes durch das gelbe Enolautomere hervorgeht.

Wie die Härtung von peroxydaktivierten Polyesterharzansätzen durch aromatische Amine beschleunigt und durch Nitroaromaten stark verzögert wird, wird durch den Aminosubstituenten im Kern des Desoxybenzoin die Initiatoraktivität erhöht und durch den Nitrosubstituenten stark herabgesetzt⁴⁰. Ebenso besitzen die übrigen 4- und 4'-substituierten Desoxybenzoin eine sehr geringe Initiatorwirkung.

Amidinitiatoren (IV und V)

Noch schwächer aktiv als die Benzylketoninitiatoren sind die Amide IV und V, die zudem in der Polyester-Styrol-Lösung eine geringe Löslichkeit aufweisen. Diese Verbindungen wurden deshalb aufgeführt, weil der Ersatz des Wasserstoffs am Stickstoff zu Verbindungen führt, die Inhibitoren darstellen, wie die Gelzeiten zeigen (Tabelle 6).

Tabelle 6. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Amid-Initiatoren
Menge PES-1: 20 g. Initiatormenge: $1,66 \cdot 10^{-4}$ Mol/g PES-1.
Polymerisationstemperatur: 100°C

Art des Initiators	Gelzeit (Min.)
	
Benzanilid	16
Carbanilid	16
Acetanilid	29
Phenyllessigsäureanilid	36
	
Benzoessäurediphenylamid	> 420
Essigsäurediphenylamid	> 420
	
Phenylglyoxylsäureanilid	19
Oxanilid	32
Oxalsäuremethylesteranilid	40
Phenylloxamid	50
	
Tetraphenylloxamid	> 240
Oxalsäurebismethylanilid	> 240
Blindprobe	> 190

³⁵ R. VAN HELDEN und E. C. KOOYMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 68.

³⁶ A. Y. DRUMMOND und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 497.

³⁷ K. ICHIKAWA und Y. YAMAGUCHI, *J. Chem. Soc. Japan* 73 (1952) 415.

³⁸ P. B. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2654; Cyandesoxybenzoin zeigt in Äthanol einen Enolgehalt von 67%, in Hexan einen Enolgehalt von 13%.

³⁹ R. E. LUTZ und CH. DIEN, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 551.

⁴⁰ H. HAGEN, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956, S. 53 und 57.

Ein Vergleich der Wirksamkeit der wichtigsten Vertreter der α -Phenylcarbonylinitiatoren I, II und III wird bei der Gelzeitbestimmung bei 100°C mit variablen Mengen Initiator erhalten (Abb. 3). Während alle der aktiveren α -Phenylcarbonylinitiatoren bei Konzentrationen über 1 Gew.-% Gelzeiten aufweisen, die sich einem Grenzwert von etwa 3 Minuten nähern, zeigen die Gelzeiten bei kleinsten Initiatormengen deutlich die unterschiedliche Wirkung des Phenylformylessigsäurenitrils, dessen Natriumsalzes, der Phenylbrenztraubensäure, des Phenylformylessigsäuremethylesters, des Hydratropaaldehyds und Desoxybenzoin.

Ebenso wie mit größeren Initiatormengen ein Gelzeitgrenzwert erhalten wird, nähern sich die Spitzentemperaturen mit zunehmender Initiatormenge einem Maximalwert, um bei sehr hohen Initiatormengen, d.h. über 2 Gew.-%, wieder leicht abzufallen (Abb. 4).

Den Einfluß von Verbindungen, die bei der Polyesterhärtung entweder als Polymerisationsverzögerer, Regler oder Beschleuniger zugegeben werden⁴¹, zeigt Abb. 5. Wie die Gelzeiten der mit 1 Gew.-% Phenylbrenztraubensäure initiierten Polyester-Styrol-Lösung PES-1 zeigen, wirken Chinon und Diphenylpicrylhydrazyl⁴² als sehr starke Inhibitoren, während Dodecylmercaptan, Tributylamin und Dinitrobenzyl schwächer inhibieren. Ohne sichtbaren Einfluß sind Hydrochinon und Ascorbinsäure, während N,N-Dimethyl-*p*-toluidin, Diphenylamin, Kobaltnaphthenat und Benzaldehyd sehr schwach aktivierend wirken. Der geringe Einfluß von Hydrochinon ist dabei von besonderem Interesse, da handelsübliche Polyester-Styrol-Lösungen üblicherweise mit Hydrochinon zur Verhütung vorzeitiger Gelierung versetzt werden.

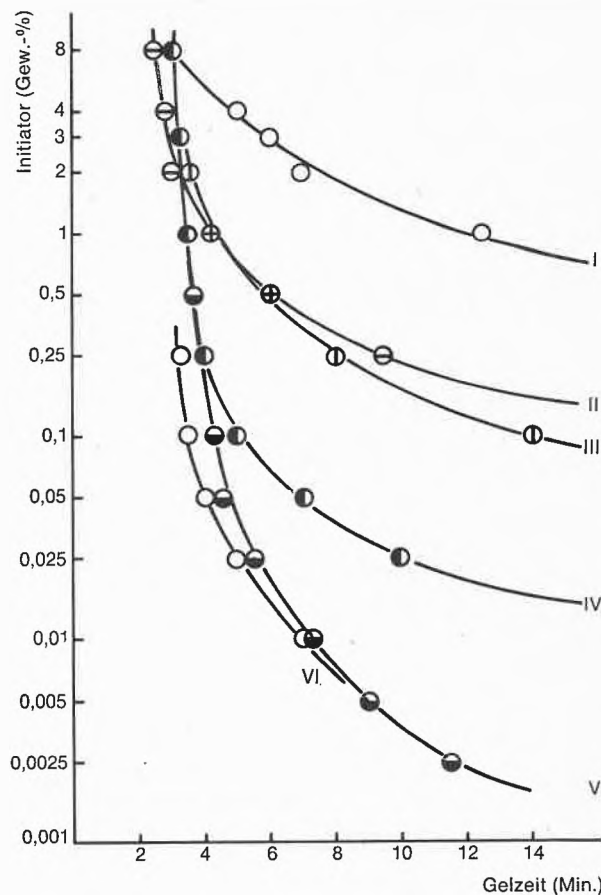


Abb. 3. Gelzeiten der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 als Funktion der Initiatormenge bei 100°C. I: Desoxybenzoin, II: Hydratropaaldehyd, III: Phenylformylessigsäuremethylester (α), IV: Phenylbrenztraubensäure, V: Phenylformylessigsäurenitril, VI: Natriumsalz des Phenylformylessigsäurenitrils

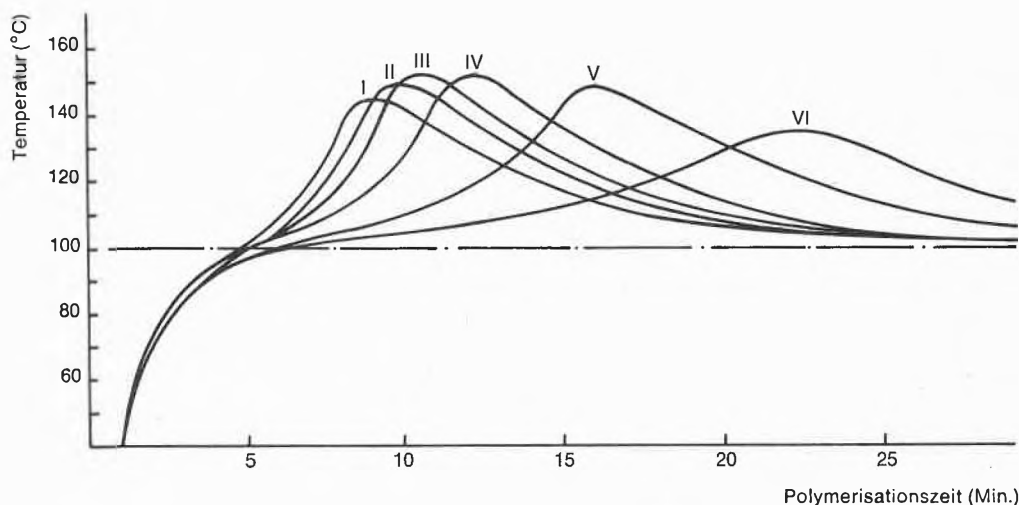
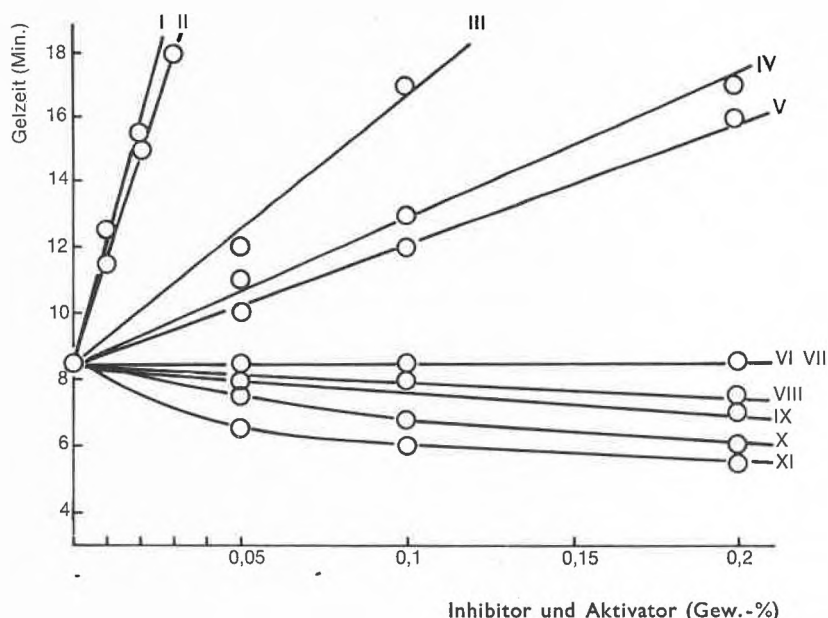


Abb. 4. Härtungskurven der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 bei 100°C mit Hydratropaaldehyd als Initiator. I bis VI = 8/4/2/1/0,5 und 0,25 Gew.-% HTA

⁴¹ Vgl. ⁴⁰, S. 49–59.

⁴² B. VOLLMERT, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962, S. 49.

Abb. 5. Einfluß verschiedener Verbindungen auf die Gelzeiten der mit 1 Gew.-% Phenylbrenztraubensäure initiierten Polyester-Styrol-Lösung PES-1 bei 60°C. I: Chinon, II: Diphenylpicrylhydrazyl, III: Dodecylmercaptan, IV: Tributylamin, V: *m*-Dinitrobenzol, VI: Hydrochinon, VII: Ascorbinsäure, VIII: N,N-Dimethyl-*p*-toluidin, IX: Diphenylamin, X: Kobaltnaphthenat (11% Co), XI: Benzaldehyd



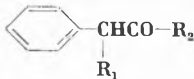
α -Phenylcarbonylverbindungen als Initiatoren für die Polymerisation von Acryl- und Methacrylmonomeren

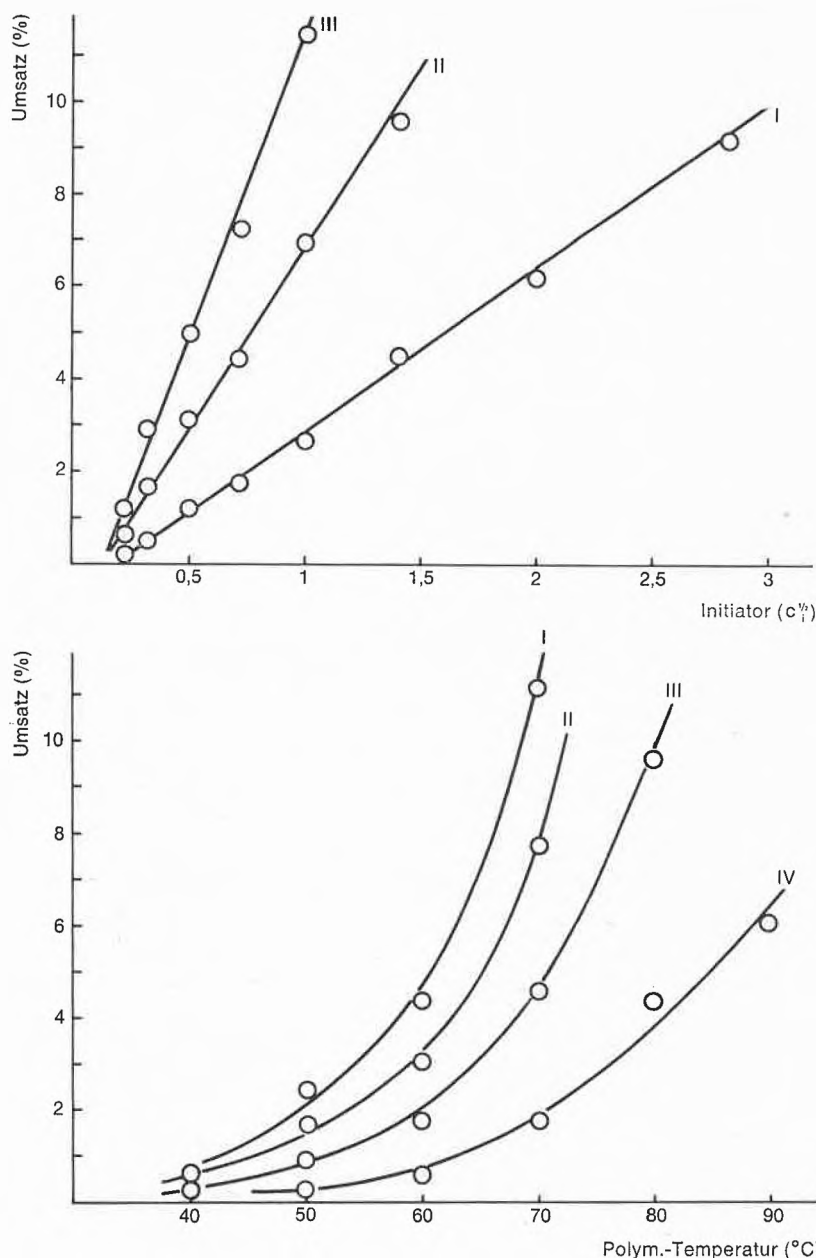
Bei der Härtung von Polyester-Styrol-Lösungen mit α -Phenylcarbonylinitiatoren werden mit den aktivsten Vertretern Gel- und Härtungszeiten, ähnlich wie mit Peroxyden, erhalten. Im Vergleich zu Peroxyden ist die Initiatorwirkung von α -Phenylcarbonylverbindungen bei der Polymerisation von Acryl- und Methacrylmonomeren bedeutend geringer. So werden bei der Polymeri-

sation von Methacrylsäuremethylester⁴³ mit je 0,5 Gew.-% Phenylacetaldehyd- und Benzyl diketoinitiatoren Umsätze von 10 Gew.-% pro Stunde im besten Falle erhalten, während mit Benzylketoninitiatoren mit 1 Gew.-% Initiatormenge die Umsätze pro Stunde unter 2 Gew.-% liegen (Tabelle 7). Wie bei der Polyester-Härtung zeigen

⁴³ Sämtliche Polymerisationen wurden mit frisch destillierten Vinylmonomeren unter Stickstoff durchgeführt, ohne daß die Vinylmonomeren vorerst entgast wurden. Umsatzbestimmungen refraktometrisch (V.W. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 [1946] 2059), dilatometrisch (G.V. SCHULZ und G. HARBORTH, *Angew. Chem. A* 59 [1947] 90) oder durch Umfällen nach Angaben der einzelnen Abbildungen und Tabellen.

Tabelle 7. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit α -Phenylcarbonylinitiatoren bei 80°C (Umsatzbestimmung refraktometrisch)

Art des Initiators		Initiatormenge (Gew.-% des Monomeren)	Polymerisationsdauer (Stunden)	Umsatz (%)	$\bar{v}_{Br}$ (%/Stunden)
$R_1 = -H$	$R_2 = -H$	0,5	1	6,2	6,2
$-CH_3$	$-H$	0,5	1	4,7	4,7
$-C_6H_5$	$-H$	0,5	1	2,2	2,2
$-CN$	$-H$	0,5	1	6,4	6,4
$-COOCH_3$ (α)	$-H$	0,5	1	2,4	2,4
$-COOCH_3$ (β)	$-H$	0,5	1	9,6	9,6
$-H$	$-COOH$	0,5	1	9,5	9,5
$-H$	$-COOCH_3$	0,5	1	10,6	10,6
$-H$	$-COOC_2H_5$	0,5	1	5,9	5,9
$-H$	$-NHC_6H_5$	0,5	1	4,6	4,6
$-H$	$-CH_3$	1	2	2,2	1,1
$-H$	$-C_2H_5$	1	2	3,3	1,65
$-H$	$-C_6H_5$	1	2	1,4	0,7
$-H$	$-CH_2C_6H_5$	1	2	2,2	1,1
$-CH_3$	$-C_6H_5$	1	2	1,2	0,6
$-C_2H_5$	$-C_6H_5$	1	2	1,3	0,65
$-OH$	$-C_6H_5$	1	2	2,4	1,2
$-Cl$	$-C_6H_5$	1	2	1,4	0,7
$-OCH_3$	$-C_6H_5$	1	2	4,0	2,0



die *cis*- und *trans*-Enole des Phenylformylelessigsäuremethylesters deutlichere Aktivitätsunterschiede, z.B. von 2,4% des *cis*-Enols gegenüber 9,6% des *trans*-Enols.

Bei der Polymerisation verschiedener Acryl- und Methacrylmonomere in Substanz, Lösungs- und Fällungsmitteln mit Hydratropaaldehyd bei 80°C werden die kleinsten Umsätze mit Methacrylaten erhalten. Methacrylsäuremethylester polymerisiert sowohl in Substanz, in Äthylacetat und Cyclohexan nur zu 5 bis 6,8% pro Stunde, während die höheren Methacrylsäureester bis zu 16%, Acrylsäureester bis 30% und Acrylamid bis zu 60% pro Stunde polymerisieren (Tabelle 8).

Wird Methacrylsäuremethylester mit variablen Mengen Hydratropaaldehyd polymerisiert und der Umsatz

Abb. 7. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit 1 Gew.-% Hydratropaaldehyd bei Temperaturen zwischen 40 und 90°C. Polymerisationszeit: I bis IV = 2, 1 1/2, 1 und 1/2 Stunden (Umsatzbestimmung refraktometrisch)

Tabelle 8. Polymerisation von Acryl- und Methacrylmonomeren in Substanz, Lösungs- und Fällungsmitteln unter Stickstoff mit Hydratropaaldehyd (HTA) als Initiator bei 80°C (Umsatzbestimmung durch Umfällen)

Monomere	(g)	HTA (Gew.-% des Monomeren)	Lösungs- und Fällungsmittel	(g)	Polymeri- sations- dauer (Stunden)	Umsatz (%)	$\bar{v}_{Br}$ (%/Stunde)
Methacrylsäuremethylester	10	0,5	—	—	2	13,6	6,80
Methacrylsäureäthylester	10	0,5	—	—	2	21,8	10,90
Methacrylsäure-n-butylester	10	0,5	—	—	2	31,3	15,65
Acrylsäure-n-butylester	10	0,5	—	—	1/2	7,9	15,80
Acrylsäuremethylester	5	1,0	Äthylacetat	10	2	59,9	29,95
Acrylsäureäthylester	5	1,0	Äthylacetat	10	2	59,1	29,55
Methacrylsäuremethylester	5	1,0	Äthylacetat	10	4	20,2	5,05
Methacrylsäurecyclohexylester	5	1,0	Äthylacetat	10	4	44,3	11,07
Methacrylsäuremethylester	5	1,0	Cyclohexan	10	5	30,1	6,02
Acrylamid	5	1,0	Äthanol	10	1	59,8	59,80
Acrylsäure	5	1,0	p-Xylol	10	2	64,2	32,10

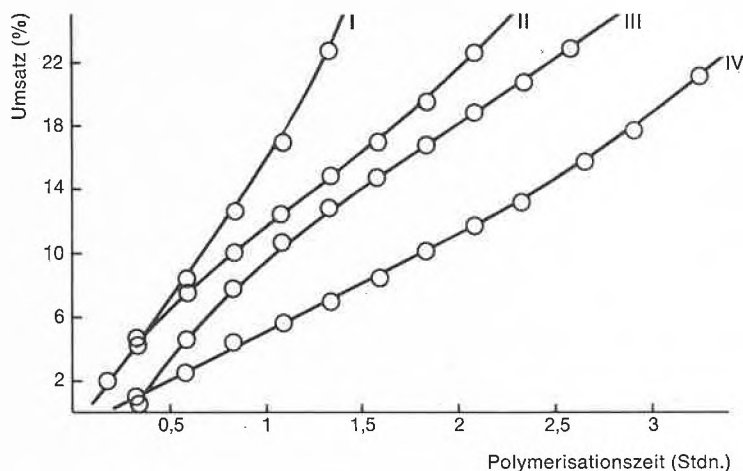


Abb. 8. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff bei 80°C (Umsatzbestimmung dilatometrisch)

an Polymerem gegen die Quadratwurzel der Anfangsinitiatorkonzentration aufgetragen, so werden Gerade erhalten, d.h. die Polymerisationsgeschwindigkeit ist bei gegebener Monomerkonzentration der Wurzel aus der Initiatorkonzentration proportional, eine Beziehung die bei der Radikalkettenpolymerisation allgemein gefunden wird⁴⁴ (Abb. 6).

Abb. 7 zeigt die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester mit Hydratropaaldehyd bei variablen Temperaturen. Unter 60°C ist die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr gering, während bereits bei 70°C mit 1 Gew.-% Hydratropaaldehyd nach 2 Stunden ein Umsatz von über 10 Gew.-% Polymeren erhalten wird.

Die bedeutend geringere Initiatorwirkung der α -Phenylcarbonylverbindungen im Vergleich zu Benzoylperoxyd zeigt der Polymerisationsverlauf in Abb. 8. Trotzdem 0,05 Gew.-% Benzoylperoxyd mit der Wirkung von je 0,5 Gew.-% Phenylbrenztraubensäure, Phenylformyl-essigsäurenitril und Hydratropaaldehyd verglichen werden, sind die Umsätze mit Benzoylperoxyd höher. Die viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichte⁴⁵ dieser zu 100% polymerisierten Methacrylsäuremethylester zeigen, daß mit den α -Phenylcarbonylinitiatoren Molekulargewichte zwischen $2,5$ und $3,5 \cdot 10^6$ erhalten werden.

⁴⁴ Vgl. ⁴² S. 62.

⁴⁵ G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 7 (1951) 294.

Art des Initiators		Initiatormenge (Gew.-% des Monomeren)	$[\eta]$ bei 100% Umsatz (cm ³ /g)	$\bar{M}_1 \cdot 10^6$
Benzoylperoxyd (I)		0,05	250	1,354
Phenylbrenz- traubensäure (II)		0,5	500	3,597
Phenylformyl- essigsäurenitril (III)		0,5	500	3,597
Hydratropaaldehyd (IV)		0,5	400	2,579

Um den Einfluß von Luftsauerstoff auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung der α -Phenylcarbonylinitiatoren festzustellen, wurde Methacrylsäuremethylester unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert (Tabelle 10). Bei der Polymerisation in offener Ampulle werden mit Phenylformyl-essigsäurenitril und Phenylbrenztraubensäure die kleinsten Umsätze erhalten. Wird unter Stickstoff polymerisiert, ohne daß das Monomere vorerst entgast wird, steigt der Umsatz, fällt aber sehr stark, wenn durch sorgfältiges Entgasen des Monomeren und durch Polymerisation unter Hochvakuum in Abwesenheit von Sauerstoff polymerisiert wird. Daß noch ein Umsatz von etwa 2% pro Stunde erhalten wird, ist darauf zurückzuführen, daß Hydratropaaldehyd in geringen Mengen Peroxyde enthält (vgl. Tabelle 11 und Abb. 9).

Tabelle 10. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz mit Phenylformyl-essigsäurenitril und Phenylbrenztraubensäure (je 0,5 Gew.-% des Monomeren) bei 80°C. (Umsatzbestimmung refraktometrisch)

Monomere (10 g)	Polymerisationsbedingungen	Polymerisations- dauer (Stunden)	Umsatz (%) mit Phenylformyl- essigsäurenitril	Phenylbrenz- traubensäure
MME, dest.	in offener Ampulle polymerisiert	1	1,8	5,0
MME, dest.	unter Stickstoff polymerisiert	1	8,0	7,3
MME, dest.	MME entgast, unter HV polymerisiert	1	2,1	2,1
MME, HQ stab.	in offener Ampulle polymerisiert	1	5,6	11,2
im Liefer- zustand	unter Stickstoff polymerisiert	1	11,3	9,8
	MME entgast, unter HV polymerisiert	1	2,9	2,1

Tabelle 11. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit je 0,5 Gew.-% autoxydiertem Hydratropaaldehyd bei 80°C (Umsatzbestimmung durch Umfällen)

Oxydation mit O ₂ bei RT und <i>n</i> -Druck (Stunden)	<i>n</i> _D ²⁰	<i>C</i> _i (m äquiv. Na ₂ S ₂ O ₃ /g HTA)	0,5 <i>C</i> _i	$\bar{v}_{Br}$ (%/Stunde)
0	1,5170	0,090 ± 0,005	0,30	2,58
2,75	1,5187	0,338 ± 0,007	0,58	4,34
5,25	1,5205	0,535 ± 0,049	0,73	6,50
21,00	1,5280	2,101 ± 0,022	1,05	10,42

Wird anstelle des destillierten gelagerter und mit Hydrochinon stabilisierter Methacrylsäuremethylester bei den gleichen Bedingungen polymerisiert, so wird wiederum bei Ausschluß von Luftsauerstoff der kleinste Umsatz erhalten, während bei der Polymerisation in offener Ampulle, wie unter Stickstoff, trotz der Gegenwart von Hydrochinon sogar höhere Umsätze als mit destilliertem Methacrylsäuremethylester erhalten werden.

Daß nicht die α -Phenylcarbonylverbindungen *per se* Initiatoren darstellen, sondern die im Vinylmonomeren gebildeten Hydroperoxyde, zeigen Tabelle 11 und Abb. 9. Wird Hydratropaaldehyd mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur autoxydiert und die Quadratwurzel der Peroxydkonzentration im Hydratropaaldehyd gegen die mittlere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit des Methacrylsäuremethylesters aufgetragen, wird eine Gerade erhalten, die durch den Ursprung geht (Tabelle 11 und Abb. 9).

Kopolymerisation von handelsüblichen Polyester-Styrol-Lösungen mit Peroxyden und α -Phenylcarbonylverbindungen als Initiatoren. Vergleich von Härtingsverlauf und mechanischen Eigenschaften

Als Vertreter der α -Phenylcarbonylinitiatoren wurden für diese vergleichenden Untersuchungen Phenylacetaldehyd (PAA) und Hydratropaaldehyd (HTA) gewählt. PAA und HTA sind, wie gezeigt wurde, sehr aktiv, leicht zugänglich und lassen sich als Flüssigkeiten leicht in der Polyester-Styrol-Lösung verteilen. PAA weist gegenüber HTA den Nachteil auf, Eigenpolymerisation einzugehen, und wird deshalb mit Vorteil nicht in reiner Form, sondern als Lösung, z. B. in Phthalsäuredimethylester, eingesetzt.

Bei der Härtung von Stratyl A28⁴⁶ bei 80°C mit 0,5 bis 2 Gew.-% Benzoylperoxyd (BPO) oder HTA wird die kürzeste Gelzeit mit 2 Gew.-% HTA erzielt, während bei kleineren Initiatormengen mit BPO die kürzeren Gelzeiten erhalten werden (Abb. 10). Bei der mit BPO initiierten Härtung steigt nach der Gelierung die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit die Temperatur im Polyesterharz sehr stark an, wobei Spitzentemperaturen von über 200°C erreicht werden. Solche Rapidpolymerisationen haben wohl den Vorteil sehr kurzer Härtingszeiten, weisen jedoch wegen des sehr schnell und ungleich erfolgten Volumenschwundes innere Spannungen und ungenügende mechanische Eigenschaften auf. Beim Einsatz kleinerer Mengen BPO und einer geschickteren Temperaturführung ist es möglich, einen gleichmäßigeren Polymerisationsverlauf auch mit BPO

⁴⁶ Polyester-Styrol-Lösung der Firma Saint-Gobain, Paris.

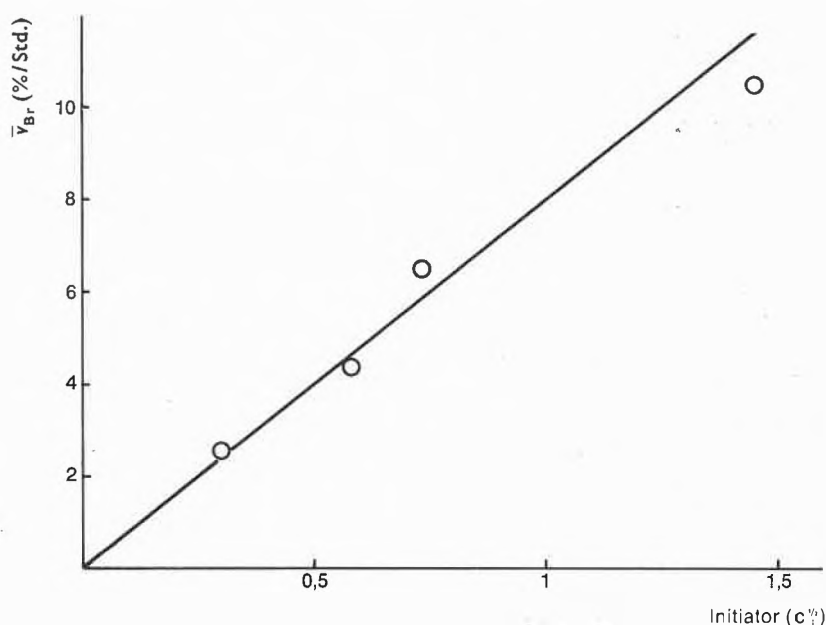


Abb. 9. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit je 0,5 Gew.-% autoxydiertem Hydratropaaldehyd bei 80°C. Mittlere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit gegen Quadratwurzel der Peroxydkonzentration (m äquiv. Peroxyd/g Hydratropaaldehyd) im Hydratropaaldehyd

zu erzielen, wenn längere Gel- und Härtingszeiten in Kauf genommen werden. Bei der mit HTA initiierten Härtung steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der Gelierung gleichmäßiger an, und die Spitzentemperaturen liegen etwa 100°C tiefer, d. h. daß dieser Härtungsprozeß leichter zu kontrollieren ist und spannungsfreie Polymerisate erhalten werden können.

Polymerisationszeiten und Prüfwerte einer weiteren Polyester-Styrol-Lösung, Palatal P6⁴⁷, enthält Tabelle 12.

Die Güte der einzelnen Initiatoren soll nach den folgenden Gesichtspunkten diskutiert werden:

- nach der benötigten Härtungszeit, inkl. Gelzeit;
- nach der benötigten Nachhärtungszeit, und
- nach den mechanischen Eigenschaften der Polymerisate.

Gelzeit wird dabei die Zeit genannt, nach welcher das Harz nicht mehr gießfähig ist, nachdem das auf 80°C erwärmte Palatal P6 mit dem Initiator verrührt und in die auf 80°C vorgewärmte Plattenform gegossen wurde.

Härtungszeit ist die Zeit, nach der das Harz soweit erhärtet ist, daß entformt werden kann, wobei Endhärte und Endfestigkeit nicht immer erreicht sind. Kurze

Härtungszeiten sind für eine optimale Ausnützung der Formen von Bedeutung.

Nachhärtungszeit ist die Zeit, welche das Polymerisat nachgetempert werden muß, damit die erforderliche Endhärte und Endfestigkeit erreicht wird.

Tabelle 12 zeigt, daß mit 1 Gew.-% HTA und 2 Gew.-% Lauroylperoxyd (LPO) identische Gelzeiten erhalten werden, während BPO annähernd die doppelte Gelzeit benötigt. Extrem kurze Gelzeiten können durch die kombinierte Anwendung von PAA mit BPO und LPO erzielt werden. Während gelagerter PAA identische Gelzeiten wie PAA aufweist, zeigen PAA (50%) und HTA kürzere Gelzeiten. Wie die Gelzeiten verhalten sich auch die Härtungszeiten, wobei mit HTA nur 16 Minuten benötigt werden. Wird die Härte⁴⁸ als Maß für das vollständige Auspolymerisieren genommen, zeigen BPO und LPO nach 30 Minuten Nachhärtungszeit bei 80°C genügend hohe Härtegrade, während PAA wie PAA (50%) erst nach einer weiteren Stunde Nachtempern bei 100°C die erforderliche Härte aufweisen. PAA (gel.) und HTA benötigen sogar 15 Stunden Nachhärtungszeit bei 110°C. Der Vergleich der Schlagbiegefestigkeitswerte⁴⁹ von Polymerisaten mit der nötigen Vickershärte zeigt, daß PAA mit 8,9 cmkg/cm² sowohl BPO mit 2,9 und LPO mit 4,4 cmkg/cm² überlegen ist. Die übrigen Schlagbiegefestigkeitswerte liegen nahe dem Wert, den LPO aufweist. Die Biegefestigkeitswerte⁵⁰, die mit PAA und HTA erhalten werden, liegen durchschnittlich höher als die mit BPO und LPO erzielten Werte, sofern genügend nachgetempert wird. Wie mit BPO und LPO werden auch mit PAA und HTA gelbstichige Polymerisate erhalten, wenn extrem lange nachgetempert wird. PAA verfärbt dabei die Polymerisate stärker als HTA.

⁴⁸ Härte in Vickersgraden, gemessen mit Wolpert-Mikrotester, 136° Diamantpyramide, 100 g Belastung.

⁴⁹ Schlagbiegefestigkeit nach DIN 53453 mit Dynstatgerät.

⁵⁰ Biegefestigkeit nach DIN 53452 mit Dynstatgerät.

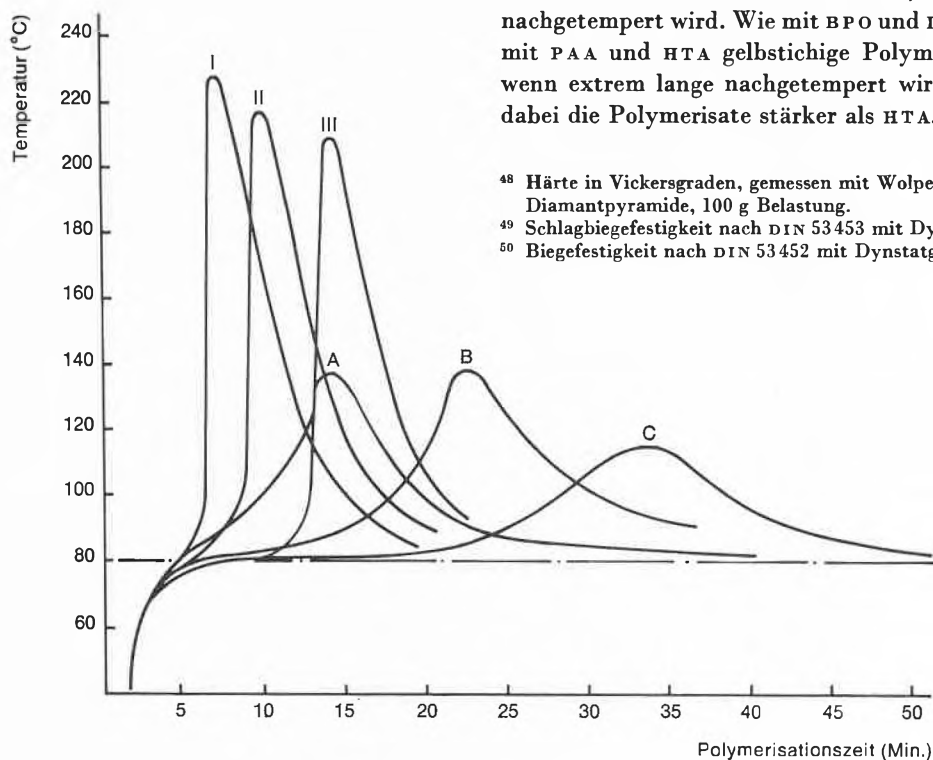


Abb. 10. Härtungskurven der Polyester-Styrol-Lösung Stratyl A 28 (St-Gobain) bei 80°C mit Benzoylperoxyd und Hydratropaaldehyd als Initiatoren

I: 2 Gew.-% BP	Gelzeit 5,5 Min.	A: 2 Gew.-% HTA	Gelzeit 3,5 Min.
II: 1 Gew.-% BP	Gelzeit 7,75 Min.	B: 1 Gew.-% HTA	Gelzeit 13,5 Min.
III: 0,5 Gew.-% BP	Gelzeit 11,5 Min.	C: 0,5 Gew.-% HTA	Gelzeit 22,0 Min.

Tabelle 12. Prüfwerte 3,5 mm dicker Platten aus Palatal P6 (BASF), die mit Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd, Benzoyl- und Lauroylperoxyd polymerisiert wurden *

Initiator Art + Menge (Gew.-%)	Polymerisationszeiten					Mechanische Eigenschaften					Aussehen der Platten		
	Gel- zeit	Här- tungs- zeit	Nachhärtungszeit			Härte (°Hv)	Schlag- festigkeit (cmkg/cm²)		Biege- festigkeit (kg/cm²)				
			(Min. bei 80°C)	(Min. bei 80°C)	(Min. bei 80°C)		(Std. bei 100°C)	(Std. bei 110°C)	Ø	max.		Ø	max.
BPO	2	38	44	30	—	—	25,1	2,9	3,7	920	1370	schwach bräunlich	
LPO	2	22	26	30	—	—	24,5	4,4	6,2	600	885	leicht gelblich	
PAA	1	21	31	30	—	—	0,8	8,0	12,5	155	175	leicht gelblich	
PAA	1	21	31	30	1	—	23,5	8,9	13,8	1035	1160	schwach bräunlich	
PAA + BPO 1 + 1		11	13	30	—	—	22,2	3,6	5,5	840	1170	leicht gelblich	
PAA + LPO 1 + 1		4	14	30	—	—	22,3	1,4	2,1	610	665	leicht gelblich	
PAA (gel.) 1		20	26	30	1	—	9,0	3,8	3,9	830	970	farblos	
PAA (gel.) 1		20	26	30	1	15	22,8	3,6	5,5	1020	1235	gelblich	
PAA (gel.) 2		21	23	30	1	—	8,0	4,6	4,8	790	855	farblos	
PAA (gel.) 2		21	23	30	1	15	29,1	4,2	5,1	970	1150	gelblich	
PAA (50%) 1		17	24	30	1	—	20,2	4,5	6,0	1185	1290	farblos	
PAA (50%) 2		16	23	30	1	—	18,1	3,9	4,5	1155	1240	farblos	
HTA	1	13	18	30	1	—	10,9	3,9	4,9	730	860	farblos	
HTA	1	13	18	30	1	15	25,6	3,6	5,2	995	1280	schwach gelblich	
HTA	2	9	16	30	1	—	9,7	4,0	6,0	680	785	farblos	
HTA	2	9	16	30	1	15	27,0	2,9	5,3	1120	1290	schwach gelblich	

* BPO = Benzoylperoxyd, rein; LPO = Lauroylperoxyd, rein; PAA = Phenylacetaldehyd, rein; PAA (gel.) = Phenylacetaldehyd, rein, nach etwa viermonatiger Lagerung; PAA (50%) = Phenylacetaldehyd 50prozentig in Phthalsäuredimethylester gelöst; HTA = Hydratropaaldehyd, 98/100prozentig.

Anhand der Herstellung glasfaserverstärkter Polyesterplatten aus Vestopal A⁵¹ kann gezeigt werden, daß PAA wie BPO bei der Härtung unter Druck bei sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden kann, wobei Preßzeiten von nur 15 Sekunden bis zur Entformung nötig sind. Die Prüfwerte für die Härtung mit PAA zeigen im Vergleich zu BPO geringere Biegefestigkeit, dafür größere Durchbiegung und Schlagfestigkeit⁵².

Beim heutigen Stand der Polyester-Härtungstechnik stellt die Herstellung von dünnwandigen Formteilen, wie Wellplatten, mit Peroxydinitiatoren keine Probleme, da die Temperaturführung leicht zu beherrschen ist. Obschon es möglich ist, mit α -Phenylcarbonylnitiatoren dünnwandige Formteile mit zum Teil verbesserten Schlag- und Biegefestigkeiten herzustellen, nehmen wir an, daß wegen der erforderlichen längeren Nachhärungszeit α -Phenylcarbonylnitiatoren bei der Herstellung dünnwandiger Formteile von geringer Bedeutung sein werden.

Hingegen sehen wir interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung dickwandiger und komplizierter Formteile aus Polyesterharzen, die bis heute wegen der schwer kontrollierbaren Polymerisationswärme und den durch Volumenschwund hervorgerufenen Schwierigkeiten nur mit Epoxyharzen hergestellt werden konnten⁵³.

⁵¹ Polyester-Styrol-Lösung der Chemischen Werke Hüls AG, Marl.

⁵² Die Prüfwerte in Tabelle 13 wurden uns freundlicherweise von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellt.

⁵³ H. REMBOLD und R. KELLER, *Kunststoffe* 54 (1964) 554.

Tabelle 13. Prüfwerte glasfaserverstärkter 4 mm dicker Platten aus Vestopal A (СВН), hergestellt im Preßverfahren in beheizten Metallformen mit Phenylacetaldehyd und Benzoylperoxyd

Glasgehalt: 50 bis 53%; Preßdruck 30 kg/cm² (Versuchsnummer 165/166)

Polymerisations- bedingungen und Prüfwerte	Phenylacet- aldehyd 50% (4 Teile/100 Teile Vestopal A)	Benzoyl- peroxyd 50% (4 Teile/100 Teile Vestopal A)
Preßzeit		
und -temperatur	(Sek., °C)	15 bei 140°
Nachhärungszeit		15 bei 140°
und -temperatur	(Std., °C)	12 bei 120°
Biegefestigkeit	(kg/cm ²)	2930
Durchbiegung	(mm)	3630
Schlagfestigkeit	(cmkg/cm ²)	10,2
Gewichtsverlust	(%)	7,8
		121,5
		0,2

Im Kunststofflaboratorium der Micafl AG, Zürich, wurden von REMBOLD und KELLER⁵³ aus Vestopal A⁵¹ und α -Phenylcarbonylnitiatoren Isolatorstützen mit eingegossenen Messingarmaturen hergestellt, die bisher nur aus Epoxyharzen gegossen werden konnten. Obschon die Bruchkräfte bei Verwendung von Epoxyharzen rund 20% höher liegen, wird damit gezeigt, daß die Verwendung von α -Phenylcarbonylnitiatoren den Polyester-Gießharzen neue Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Der Firma Degussa in Frankfurt am Main danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

Zur Polymerisation von Acrylnitril mit AgNO_3^*

Von H. SCHNECKO

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

1. Einleitung

Neben der bekannten Verwendung anorganischer Salze bei der Redoxpolymerisation¹ wurden Salze auch als Zusatz bei radikalischen Polymerisationen eingesetzt, die mit üblichen Initiatoren (z. B. AIBN) gestartet worden waren^{2, 3}. Über Polymerisationen nur mit einem anorganischen Salz ohne weitere Initiatoren wurde in einzelnen Fällen ebenfalls berichtet^{1, 4-8}. Zur Erklärung der initiierenden Wirkung wurden meistens Wertigkeitswechsel des betreffenden Metallions benutzt, die in Sekundärreaktionen zu polymerisationsstartenden Radikalen führen.

In dieser Arbeit soll über die Einwirkung von AgNO_3 auf monomeres Acrylnitril (AN) sowie auf Polyacrylnitril (PAN) berichtet werden. Es sind zahlreiche Komplexe des einwertigen Ag mit ungesättigten organischen Verbindungen^{9, 10} ebenso wie mit Aminen¹¹ und anorganischen Salzen (Cyaniden) bekannt. Die Löslichkeit von AgNO_3 in Nitrilen ist beträchtlich und konzentrierte Lösungen dieses Salzes in AN polymerisieren explosionsartig^{6, 12}.

2. Zum Mechanismus der Polymerisation von AN mit AgNO_3

In einer vorangehenden Arbeit ist bereits über Versuche zur Polymerisation von AN mit AgNO_3 berichtet worden⁸. Aus den Ergebnissen ging hervor, daß eine radikalische, lichtkatalysierte Polymerisation stattfand. Eine Reihe anorganischer und organischer Nitrate war ebenfalls auf ihre Polymerisationsaktivität hin untersucht worden. Es wurde angenommen, daß unter der Einwirkung des Lichts eine Reduktion des AgNO_3 zu atomarem Silber stattfand. Durch eine Reihe weiterer Versuche sollte nun geprüft werden, ob diese Annahme wahrscheinlich ist.

Zunächst wurde die Möglichkeit untersucht, ob durch eine in geringem Umfang eintretende Hydrolyse des verwendeten Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) zu Ameisensäure und Dimethylamin bzw. durch eine Reaktion dieser Produkte mit AgNO_3 eine katalytische Wirkung hervorgerufen wird. Während die Hydrolyseprodukte allein keine oder nur geringe Aktivität zeigen, bilden Amine mit AgNO_3 äußerst aktive Katalysatoren, deren Wirksamkeit weit über die von reinem AgNO_3 hinausgeht und an Redoxkatalysatoren heranreicht (Tabelle 1, Nrn. 1 bis 3). Trotzdem ist die katalytische Wir-

Tabelle 1. Aktivitätssteigerung bei der Polymerisation von AN mit AgNO_3^* unter Zusatz einiger Substanzen

Nr.	Zusatzsubstanz**	Relative Aktivität	
		ohne AgNO_3	mit AgNO_3
0	—	3,5	100, s. ⁸
1	Diäthylamin (NR_2H)	14	460
2	Triäthylamin (NR_3)	24	600
3	Ameisensäure	—	—
4	Komplex $\text{Ag}_y(\text{NR}_3)_x^{\oplus}$	—	560
5	i-Butyraldehyd	—	370

* Polymerisationsbedingungen: AN: 3,38 Mol/l, AgNO_3 : 0,128 Mol/l; 6 h bei 60°C; Beleuchtung: Osram HWA 500; Lösungsmittel: DMF (Gesamtvolumen der Lösung: 11,5 ml)

** Molverhältnis von Zusatz : $\text{AgNO}_3 = 1 : 1$

kung von AgNO_3 nicht auf eine Hydrolyse des DMF zurückzuführen, denn in Dimethylsulfoxyd (DMSO), einem Lösungsmittel, das keine Hydrolyseempfindlichkeit zeigt, sind die Ergebnisse der AN-Polymerisation durch AgNO_3 vergleichbar mit denen in DMF (vgl. Tabelle 2, Nr. 1).

Zudem war früher die Polymerisation auch in anderen heterogenen Systemen durchgeführt worden⁸.

Tabelle 2. Polymerisationsaktivität verschiedener Verbindungen*

Nr.	Substanz	Relative Aktivität*	
		Licht	Dunkel
1	AgNO_3 (in DMSO)	111	1
2	AgBF_4	85	36
3	AgBr	30	7
4	$\text{AgBr} + \text{Sensibilisator}^{**}$	6	—
5	$\text{AgNO}_3 + \text{Sensibilisator}$	45	1
6	HgCl_2	182	145
7	FeCl_3	—	—

* Polymerisationsbedingungen: siehe Tabelle 1

** 4 mg Orthochrom T

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ R. BACON, *Quart. Rev.* 9 (1955) 287.

² V. A. KARGIN, V. A. KABANOV und V. B. ZUBOV, *Vysokomol. Soed.* 2 (1960) 765.

³ C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS und R. JOHNSTON, *Proc. Roy. Soc. A* 241 (1957) 364.

⁴ S. VENKATKRISHNAN und M. SANTAPPA, *Makromol. Chem.* 27 (1958) 51.

⁵ R. C. W. NORRISH und F. H. C. EDGEcombe, *Nature* 197 (1963) 282.

⁶ G. SALOMON, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 68 (1949) 903.

⁷ R. S. BERGER und E. A. YOUNGMAN, *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 357.

⁸ H. SCHNECKO, *Makromol. Chem.* 66 (1963) 19.

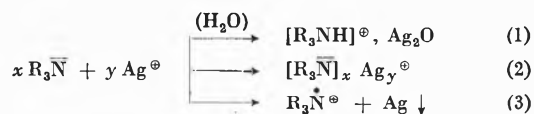
⁹ G. WILKE, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10.

¹⁰ M. A. MUTHS und F. T. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4697.

¹¹ H. T. S. BRITTON und W. G. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1936, 96.

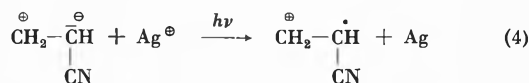
¹² A. HENGLEIN und W. SCHNABEL, *Angew. Chem.* 74 (1962) 78.

Stellt man die Frage, wodurch nun die starke Initiatorwirkung in Gegenwart von Aminen zustande kommt, so sind prinzipiell drei Reaktionen zwischen AgNO_3 und Amin (formuliert für das tertiäre Triäthylamin $[\text{NR}_3]$) denkbar:



Reaktion (1) findet, wenn überhaupt, nur in geringem Ausmaß statt. Vereinigt man nämlich Lösungen von AgNO_3 und R_3N in DMF, so tritt nach wenigen Sekunden eine tiefeschwarze, sehr feinkörnige Niederschlagsbildung auf, die im Aussehen wenig Ähnlichkeit mit Ag_2O hat und der in NH_4OH nur unvollständig löslich ist (quantitative Untersuchungen über die molaren Verhältnisse sollen noch durchgeführt werden). Die überstehende Lösung hat hingegen wiederum eine außerordentlich starke Polymerisationsaktivität (Tabelle 1, Nr. 4). Man kann daher annehmen, daß Reaktion (2) oder (3) vor sich geht; ein Zerfall des Silberaminkomplexes (2) ist leicht mit einer Reduktion des einwertigen Ag verbunden, wobei Radikale gebildet werden; möglicherweise findet in Reaktion (3) in geringem Umfang (auf Grund des entstehenden Niederschlags) direkt eine Radikalbildung am Elektronenpaar desamins statt¹³, ohne daß Sekundärreaktionen mit dem Monomeren (s.u.) beteiligt sind.

Für die Reaktion des AgNO_3 mit dem Monomeren kann man nun ebenfalls eine Reduktion des Ag^+ zu Ag annehmen, die durch Elektronenübergang vom Monomeren (oder auch durch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel, das ebenfalls ein Elektronendonator ist) zustande kommt:



Dabei erfolgt die Bildung polymerisationsfähiger Radikale⁴. Ob die Anwesenheit von NO_3 im Polymeren (IR-Spektrum) auf die in dieser Reaktion (4) möglicherweise gebildeten Endgruppen zurückgeht, läßt sich noch nicht sagen.

Einen Hinweis auf die mögliche Reduktion von Ag^+ in stabilisierter AN-Lösung bildet die Beobachtung eines Ag-Spiegels bei längerem Stehen im Licht. Eine stärkere Stütze für die Initiierung durch reduziertes Ag ist in der außerordentlichen Aktivitätssteigerung zu sehen, die durch Zusatz von Aldehyd zum System AgNO_3 -AN in DMF erreicht wird (Tabelle 1, Nr. 5); Aldehyd allein zeigt keine Polymerisationsaktivität. Bekanntlich besteht ja ein Nachweis für die Oxydierbarkeit von Aldehyden im Auftreten eines Ag-Spiegels aus ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung (Tollens' Reagens).

¹³ L. HORNER und G. PODSCHUS, *Angew. Chem.* 63 (1951) 531.

Daß die Polymerisationsinitiierung durch AgNO_3 stark lichtabhängig ist, wurde bereits betont⁸. Auch andere Ag-Salze zeigen diese Abhängigkeit, wenngleich die Unterschiede zwischen Hell- und Dunkelreaktion etwas geringer sind (Tabelle 2, Nr. 2). Im übrigen sind aber keine weitergehenden Beziehungen zum photographischen Prozeß vorhanden, wo bekanntlich Elektronenübergänge an Fehlstellen im Kristallgitter von AgBr vor sich gehen. Bei der AN-Polymerisation ist AgBr als Katalysator (Suspension in DMF) zwar lichtabhängig, aber nur wenig wirksam; der Einsatz von Sensibilisatoren ergibt sowohl bei Verwendung von AgNO_3 als auch von AgBr eine Verminderung der Polymerisation¹⁴ (Tabelle 2, Nr. 3 bis 5). Dies läßt sich durch die Entstehung stabiler Radikale aus den Sensibilisatormolekülen erklären.

Verwendet man schließlich Salze zur Initiierung, deren Redoxpotentiale dem des Ag ähnlich sind, so findet man mit HgCl_2 sogar eine etwas höhere Polymerisationsaktivität mit geringerer Lichtabhängigkeit (Tabelle 2, Nr. 6). Bei der AgNO_3 -Polymerisation war ursprünglich angenommen worden⁸, daß die erhebliche Dunkelreaktion (Faktor 0,25 der Ausbeute im Licht) auf Herkunft und Vorgeschichte des AgNO_3 zurückzuführen sei. Dies ließ sich jedoch nicht bestätigen, da auch sorgfältig im Dunkeln hergestelltes, reines AgNO_3 die gleichen Unterschiede zwischen Hell- und Dunkelreaktion ergab. FeCl_3 hingegen ergibt keine Polymerisation¹⁵ (Tabelle 2, Nr. 7), obwohl es im sichtbaren Licht absorbiert; dies kann jedoch auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß FeCl_3 als Radikalfänger wirkt¹⁶.

Im Gegensatz zu der bei anderen Redoxpolymerisationen formulierten Verwendung von AgNO_3 als Reduktionsmittel (normalerweise werden Ag^{2+} und Ag^{3+} als höhere Wertigkeiten angegeben^{1, 17}), wird in diesem Falle also angenommen, daß AgNO_3 praktisch als Oxydationsmittel wirkt (d.h. entsprechend Reaktion [4] oder ähnlich zum Metall reduziert wird).

Unberücksichtigt bei dieser Erklärung der Initiierung bleibt allerdings einmal die gefundene Wurzelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der AgNO_3 -Konzentration⁸, die nur auf Grund weiterer Nebenreaktionen zustande kommen könnte; zum anderen die Initiatorwirkung von HNO_3 , die durchaus vergleichbar mit der von AgNO_3 ist und bei der Vorgänge am NO_3^- -Ion eine Rolle spielen können.

Grundsätzlich sollte jedoch auch nicht außer acht gelassen werden, daß hier – wie in vielen anderen Fällen – das gebildete Polymerisat durch eine kleine Menge an Initiator entstanden ist, d.h. daß nur ein sehr geringer Teil der möglichen und der tatsächlich stattfindenden

¹⁴ G. A. DELZENNE, *Photogr. Sci. Eng.* 7 (1963) 335; *Chem. Zbl.* 135, Heft 32 (1964) 968.

¹⁵ M. G. EVANS, M. SANTAPPA und N. URI, *J. Polymer Sci.* 7 (1951) 243.

¹⁶ C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS und R. JOHNSTON, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1212; s. aber W. I. BENGOUGH, S. A. MCINTOSH und I. C. ROSS, *Nature* 200 (1963) 567.

¹⁷ R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, *Makromol. Chem.* 24 (1957) 141.

Reaktionen in der Lösung zur Polymerisationsinitiierung ausreicht.

3. Veränderung von PAN durch AgNO_3

Auch die Einwirkung von AgNO_3 auf polymeres AN führt zu beträchtlichen Veränderungen. Bekanntlich zeigt PAN keine gute Lichtstabilität, und bei der Temperung (Erhitzen für Stunden auf 200°C) erfolgen weitgehende Veränderungen der Farbe und der Löslichkeit¹⁸. Über die dabei vor sich gehenden chemischen Reaktionen herrscht noch keine völlige Klarheit, doch wird eine zumindest teilweise Naphthylidinringbildung angenommen¹⁹ (Leiterpolymere). Durch Elektronendonatoren (Basen, RCOO^- usw.) sollen der nucleophile Angriff an der CN-Gruppe des Polymeren und damit die entstehende Verfärbung beschleunigt werden²⁰. Ein Gewichtsanstieg von erhitztem PAN bei Behandlung mit AgNO_3 wurde bereits beobachtet und auf gebildete $-\text{C}=\text{N}-$ Strukturen zurückgeführt²¹.

Beim Stehenlassen von PAN-Lösungen in DMF, die gleichzeitig AgNO_3 gelöst enthalten, zeigt sich bald eine Gelbfärbung, die durch kurzzeitiges Erhitzen von beispielsweise 15 Minuten auf nur 100°C wesentlich vertieft werden kann. Längere Erhitzungsdauer (30 Minuten) oder höhere Temperaturen ergeben die bekannten Erscheinungen: Unlöslichkeit der einmal ausgefällten Polymeren – beim Erhitzen auf 150°C tritt schon beim Verdünnen der Lösung mit DMF Ausfällung ein – und Verschiebung des Maximums der Lichtabsorption nach längeren Wellenlängen, verbunden mit steigender Intensität der Absorption (Abb. 1).

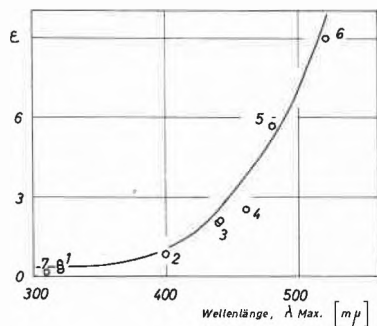


Abb. 1. Zunahme der Extinktion mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei der thermischen Behandlung von PAN in DMF mit AgNO_3

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1) nicht erhitzt | 5) 60 Minuten, 120°C |
| 2) 15 Minuten, 100°C | 6) 15 „ „ 150°C |
| 3) 15 „ „ 120°C | 7) 15 „ „ 150°C , kein AgNO_3 |
| 4) 30 „ „ 120°C | |

Die Viskosität der Lösungen zeigt mit zunehmender Heizzeit, steigender Temperatur und wachsendem An-

teil an gelöstem AgNO_3 einen beträchtlichen Anstieg, der für festgelegte Bedingungen zu Maximumswerten führt: oberhalb einer Heizzeit von 30 Minuten oder einer Temperatur von 120°C oder einem molaren Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{PAN} = 1 : 1$ fallen die Viskositätswerte wieder ab. Möglicherweise überlagern sich dann Abbaureaktionen, z. B. radikalischer Art, die besonders bei den hohen Temperaturen zwischen AgNO_3 und DMF stattfinden können.

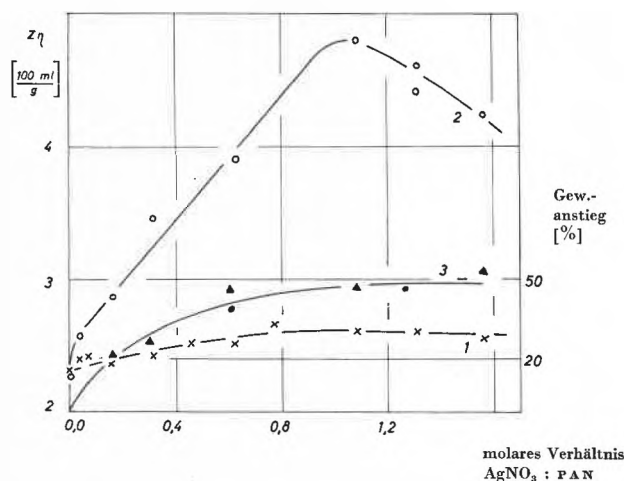


Abb. 2. Viskositäts- und Gewichtsanstieg bei der thermischen Behandlung von PAN in DMF mit AgNO_3 in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{PAN}$

- Kurve 1: $Z\eta$, nicht erhitzt
 Kurve 2: $Z\eta$, 15 Minuten erhitzt, 120°C
 Kurve 3: Gewichtsanstieg, nicht erhitzt ($\blacktriangle$) und erhitzt ($\bullet$)

Abb. 2, Kurve 2, zeigt den Viskositätsanstieg in Abhängigkeit vom AgNO_3/PAN -Verhältnis. In Abwesenheit von AgNO_3 ist unter diesen Temperungsbedingungen trotz der Gegenwart von DMF noch kein Viskositätsanstieg zu bemerken¹⁸; auch zeigen die Mischungen von PAN und AgNO_3 in DMF ohne Erhitzen keine wesentliche Erhöhung der Viskosität (Abb. 2, Kurve 1).

Dagegen tritt bereits ohne Erwärmung eine erhebliche Gewichtszunahme ausgefällter Proben auf, wenn AgNO_3 in der Lösung vorhanden war. Mit zunehmender Konzentration an AgNO_3 liegt dieser Anstieg bis 50% über der ursprünglichen Einwaage an Polymeren (Abb. 2, Kurve 3; die AgNO_3 -Mengen waren so gering, daß sie im Fällungsmittel [Methanol + 10% HNO_3] leicht löslich waren).

Diese Gewichtszunahme ändert sich nicht wesentlich bei der Temperung, d. h. die gefärbten Polymeren zeigen nach dem Ausfällen den gleichen Gewichtsanstieg wie die nicht erhitzten.

Die IR-Spektren der Proben weisen eine nicht sehr ausgeprägte Abnahme der $-\text{C}\equiv\text{N}-$ Valenzschwingung bei $4,5\mu$ sowie eine deutliche Verbreiterung der $\text{C}=\text{N}-$ Bande zwischen $5,8$ bis $6,2\mu$ auf; hier können jedoch auch $-\text{C}=\text{O}-$ Valenzschwingungsanteile beteiligt sein, die durch

¹⁸ N. GRASSIE und J. N. HAY, *J. Polymer Sci.* 56 (1962) 189.

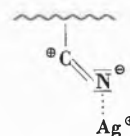
¹⁹ N. TAKATA, I. HIROU und M. TANIYAMA, *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 1567.

²⁰ N. GRASSIE und J. N. HAY in *High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers*, SCI-Monograph, London 1961, S. 184.

²¹ T. VÖLKER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 379.

eventuelle partielle Verseifung^{21,22} zustande kommen, zumal stets eine Bande bei $2,9\ \mu$ (OH oder NH) vorhanden ist. Eine Verschiebung der $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Schwingung durch eine mögliche Komplexbildung mit dem AgNO_3 war nicht sichtbar.

Unterwirft man zum Vergleich Polymethacrylnitril in Gegenwart von AgNO_3 der thermischen Behandlung, so zeigt sich erwartungsgemäß keine Veränderung der Viskosität und der Löslichkeit²⁰; die Verfärbung ist schwächer, aber der Gewichtsanstieg ausgefällter Proben wird, wie im Falle des PAN, beobachtet. Obgleich diese Ergebnisse keine Entscheidung über die möglichen Strukturen zulassen, die bei der thermischen Behandlung von PAN entstehen, so läßt sich doch sagen, daß die Temperung hier unter wesentlich milderen Bedingungen in Gegenwart eines elektrophilen Agens erfolgt. Ob und inwieweit eine Komplexbildung des Ag^+ mit dem Stickstoff der Nitrilgruppe, etwa im Sinne von



erfolgt, und damit die Bildung der inter- und intramolekularen Reaktionen eingeleitet wird, läßt sich allein auf Grund der starken Gewichtszunahme nicht sagen. Entsprechende Versuche, am monomeren AN eine Komplexbildung nachzuweisen, ergaben bisher noch keine eindeutige Antwort. Sowohl konduktometrische als auch NMR-Messungen zeigten zwar Unterschiede verschieden molarer Lösungen von AgNO_3 in AN, ergaben jedoch keine Hinweise auf das Vorliegen stöchiometrischer Verhältnisse.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. KERN für wertvolle Diskussionen und stetes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium und der Farbwerke Hoechst AG für die Überlassung von Sensibilisatoren.

²² A. BERNAS, M. BODARD und I. ROSSI, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 71 (1962) 859.

Inhibitoren für die Styrol-Polymerisation*

Kurzvortrag von HEINZ HARTEL

Wissenschaftliches Laboratorium der
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (BRD)

Es ist bekannt, daß ungesättigte organische Verbindungen oft schon nach kurzer Zeit zu polymerisieren beginnen. Für die Herstellung, Lagerung und praktische Verwendung solcher Substanzen ist dieser Vorgang unerwünscht. Man setzt den Monomeren daher Stoffe zu, die eine Polymerisation für eine bestimmte Zeit verhindern oder stark verlangsamen, die sich leicht entfernen oder unwirksam machen lassen und welche eine nachfolgende gelenkte Polymerisation nicht oder nur wenig stören. Man nennt diese Stoffe Verzögerer oder Inhibitoren.

Vor einiger Zeit ergab sich bei uns die Frage einer wirksamen Polymerisationsinhibierung neuer Monomere unter den verschiedensten Bedingungen. Um einen besseren Einblick zu erhalten, stellten wir uns auf diesem Teilgebiet die Aufgabe, verschiedene Substanzen vergleichend auf ihre Eignung als Inhibitoren zu prüfen, und wählten als Testmonomeres zunächst Styrol. Da für die praktische Anwendung eines Inhibitors in Labor und Technik weniger die Kenntnis des Inhibitionsmechanismus oder der Kinetik als vielmehr die zu erzielende Induktionszeit und der Anwendungsbereich von Interesse sind, sollte sich die Arbeit und auch mein Vortrag ausdrücklich auf diese Frage beschränken.

Als charakteristischer Maßstab für die Wirksamkeit eines Inhibitors dient die Induktionszeit, d.h. die Länge derjenigen Periode, welche der normalen thermischen Polymerisation des Styrols infolge der Inhibierung vorausgeht. Das Ende der Induktionszeit gibt sich durch ansteigende Viskosität zu erkennen. Diese Viskosität kann man leicht relativ mit Hilfe der Durchlaufzeit in einem Ostwald-Viskosimeter bestimmen. Wird also bei einer Temperatur von 90°C bei reinem Styrol ein Viskositätsanstieg nach 20 Minuten beobachtet, bei inhiertem Styrol aber beispielsweise erst nach 60 Minuten, so sprechen wir von einer Induktionszeit von 40 Minuten. Luft war bei unseren Versuchen nicht ausgeschlossen. Wurde aber von vergleichbar reinen Stoffen ausgegangen, waren die erhaltenen Werte dennoch gut reproduzierbar.

Wir haben zunächst über 700 Substanzen zum größten Teil selbst präparativ hergestellt und in Konzentrationen von jeweils 10^{-2} Mol-% auf ihre inhibierende Wirkung bei der Styrol-Polymerisation untersucht. Bei vielen ergab sich ein positives Resultat. Von diesen wurden über 100 ausgewählt und die Induktionszeiten bei 90°C in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bestimmt. An weiteren Beispielen prüften wir die Abhängigkeit der Induktionszeiten von der Temperatur und der Art des Vinylmonomeren.

Schließlich haben wir die in Styrol bei 90°C gewonnenen Meßergebnisse so zusammengestellt, daß daraus die

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Veränderung der Inhibitionswirkung in Abhängigkeit von der chemischen Konfiguration des Inhibitors zu erkennen ist.

Als Vergleichsgrundlage dient hier jeweils die Konzentration von 10^{-2} Mol-% des betreffenden Inhibitors in reinem Styrol. Die Induktionszeit wird in Minuten angegeben; der Nullwert für Styrol ist dabei bereits abgezogen. Je größer die Zahl ist, desto besser ist der betreffende Inhibitor im Vergleich zu anderen Inhibitoren:

Vergleiche von Chinonen untereinander

o-Chinone inhibieren besser als *p*-Chinone:

Benzochinon-(1,2)	550
Benzochinon-(1,4)	445
Naphthochinon-(1,2)	800
Naphthochinon-(1,4)	680
Phenanthrenchinon	480
Anthrachinon	5

Bei diesen sinkt die Inhibitionswirkung, je mehr freie Stellen im Molekül durch Methylgruppen besetzt werden:

Benzochinon-(1,4)	445
Toluchinon	340
Durochinon	25

und auch mit der Kettenlänge des Alkylsubstituenten nimmt die Inhibitionswirkung ab:

Benzochinon-(1,4)	445
Methyl-benzochinon-(1,4)	340
Äthyl-benzochinon-(1,4)	290

In der Reihe der halogensubstituierten Benzochinone sinkt die Inhibitionswirkung mit dem Substitutionsgrad ab, und zwar bei den Bromiden rascher als bei den Chloriden:

Benzochinon-(1,2)	550
Tetrabrom-benzochinon-(1,2)	20
Benzochinon-(1,4)	445
Chlor-benzochinon-(1,4)	190
2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)	140
Chloranil	40

Während die Substitution durch Anilinogruppen die Induktionszeiten etwas verlängert, löscht die Einführung einer Sulfosäuregruppe in einen Chinonkern jede Inhibitionswirkung eines sonst guten Inhibitors aus. Dagegen steigern Hydroxylgruppen wiederum die Inhibitionswirkung des Grundkörpers Benzochinon-(1,4) ganz erheblich.

Wesentlich scheint zu sein, daß aber mindestens eine Stelle des Chinonkerns von Substituenten freibleibt; denn die Tetraoxy-Verbindung hat nur noch geringe Inhibitionswirkung.

Benzochinon-(1,4)	445
Oxy-benzochinon-(1,4)	1105
2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)	1650
Tetraoxy-benzochinon-(1,4)	50

Interessant sind die Ergebnisse, wenn man von 2,5-Dioxybenzochinon-(1,4) ausgeht und die beiden letzten freien Stellen am Chinonkern durch Nitrogruppen oder Aminogruppen, statt durch OH-Gruppen, substituiert. Während die Tetrachlor- und die Tetraoxy-Verbindung des Chinons nur eine mäßige Inhibierung ergeben, zeigen die Dioxydinitro- und Dioxydiamino-Derivate recht lange Induktionszeiten:

2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)	1650
Tetraoxy-benzochinon-(1,4)	50
Nitranilsäure	305
2,5-Diamino-3,6-dioxybenzo-chinon-(1,4) (instabil)	180

Die Übertragung der Chinonkonfiguration von einem auf zwei Kerne scheint die Inhibitionswirkung zu vermindern, doch lag hier nicht genügend weiteres Versuchsmaterial vor:

Benzochinon-(1,4)	445
Diphenonchinon	350

Der Übergang von Benzochinon zu Chinonen mit zwei und drei Ringen läßt folgende Wirkung erkennen:

Benzochinon-(1,4)	445
Naphthochinon-(1,4)	680
Anthrachinon-(9,10)	5
Benzochinon-(1,2)	550
Naphthochinon-(1,2)	800
Phenanthrenchinon-(9,10)	345

Während die Verlagerung des chinoiden Systems von zwei getrennten Kernen auf einen Doppelkern eine erhebliche Verbesserung der Inhibitionswirkung bringt:

Diphenonchinon	350
Naphthochinon-(1,4)	680

löscht die Verlagerung der Chinogruppen vom Doppelkern in einen nicht aromatischen Seitenkern die Inhibitionswirkung ganz aus:

Naphthochinon-(1,4)	680
Acenaphthenchinon	0

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Acenaphthenchinon schon eher als ein Diketon aufzufassen ist. Substituierte mehrkernige Chinone folgen mit ihren Induktionszeiten den schon bekannten Regeln bei einkernigen Chinonen.

Die Inhibitionswirkung der Chinone ist im übrigen an den geschlossenen Ring gebunden.

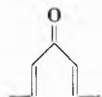
Prüft man Substanzen, die als Spaltstücke eines Chinonrings aufzufassen sind und

konjugierte



oder

gekreuzte



Doppelbindungen aufweisen, etwa Maleinsäurederivate oder Dibenzalacetone, so ergeben sich nur geringe Inhibitionswirkungen.

Vergleich zwischen Chinonen und ihren Derivaten

Die Vergleiche in dieser Gruppe beziehen sich auf Produkte, bei denen C=O-Gruppen stufenweise durch C=NR-Gruppen ersetzt werden. Dies kann durch Umsetzung von Chinonen mit Carbonylreagenzien geschehen. Dabei lassen sich drei Tendenzen ablesen:

Einmal ist es möglich, die Induktionszeiten zu verlängern, wenn die Chinonkonfiguration durch eine noch wirksamere Gruppierung ersetzt wird.

Ferner kann der Ersatz einer der beiden C=O-Gruppen durch einen anderen Substituenten die Induktionszeit verlängern, der Ersatz beider C=O-Gruppen aber verkürzen.

Außerdem ist auch eine fortlaufende Abschwächung der Chinonwirksamkeit durch Substitution möglich.

Als Beispiel für den erstgenannten Fall kann der Übergang $C=O \rightarrow C=NOH$ gelten:

Benzochinon-(1,4)	445
Benzochinon-(1,4)-monoxim (<i>p</i> -Nitrosophenol)	1230
Benzochinon-(1,4)-dioxim	2330

Eine Abschwächung der Inhibitionswirkung findet dagegen beim Umsatz mit Semicarbazid statt:

Benzochinon-(1,4)	445
Benzochinon-(1,4)-mono-semi-carbazon	305
Benzochinon-(1,4)-bis-semi-carbazon	145

Der Übergang in die Chlorimide stellt nun ein Beispiel für die anfängliche Verstärkung der Chinonwirksamkeit durch eine Monosubstitution und die endgültige Abschwächung bei Ersatz auch der zweiten C=O-Gruppe dar.

Noch stärker ist dies bei den Phenylhydrazonen zu erkennen; der Eintritt von Nitrogruppen kehrt diese Tendenz um; d.h. der Nitrophenylhydrazinrest erhöht die Inhibierung ebenso wie der Oximrest vom monosubstituierten zum disubstituierten Derivat:

Benzochinon-(1,4)	445
Benzochinon-(1,4)-mono-phenylhydrazon	1770
Benzochinon-(1,4)-bis-phenylhydrazon	830
Benzochinon-(1,4)-mono-(4'-nitro-phenylhydrazon)	1990
Benzochinon-(1,4)-bis-(4'-nitro-phenylhydrazon)	2870
Benzochinon-(1,4)-mono-(2',4'-dinitro-phenylhydrazon)	2200
Benzochinon-(1,4)-bis-(2',4'-dinitrophenylhydrazon)	4275

Vergleiche zwischen Chinonen und Hydrochinonen

Unter den gewählten Versuchsbedingungen zeigen die Hydrochinone bessere Inhibitionswirkungen als die zugehörigen Chinone. Die Differenz der Induktionszeiten ist aber nicht einheitlich, weil anscheinend die chemische Stabilität der Produkte bei 90°C ebenfalls eine Rolle spielt, oder aber eine vorgelagerte Reaktion der Hydrochinone mit Sauerstoff.

Die einfachsten Systeme dieser Art zeigen einen solchen Zusammenhang:

Benzochinon-(1,2)	550
Brenzkatechin	1200
Benzochinon-(1,4)	445
Hydrochinon	1035
2-Äthyl-benzochinon-(1,4)	290
2-Äthyl-hydrochinon	410
2-Oxy-benzochinon-(1,4)	1105
Oxyhydrochinon	1820
2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)	1650
1,2,4,5-Tetraoxybenzol	2555
2-Chlor-benzochinon-(1,4) (instabil)	190
2-Chlor-hydrochinon	690
2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (instabil)	140
2,5-Dichlor-hydrochinon	480
Chloranil	40
Tetrachlorhydrochinon	170
3,4,5,6-Tetrabrom-benzochinon-(1,2)	20
Tetrabrom-brenzkatechin	150
Diphenochinon	350
<i>p,p'</i> -Diphenol	765

Vergleich von Phenolen untereinander

Die Einführung von Methylgruppen oder Chlorgruppen hat auf die Inhibitionswirkung des Phenols unwesentlichen Einfluß im Sinne einer Induktionszeitverkürzung.

Die Einführung von Nitrogruppen hat dagegen eine bedeutende Steigerung der Inhibitionswirkung zur Folge. Außerdem ist es bemerkenswert, daß die *ortho*-Substi-

tuierung erheblich stärker wirkt als die *para*-Substituierung:

Phenol	20
2-Nitro-phenol	540
3-Nitro-phenol	180
4-Nitro-phenol	205
2,4-Dichlorphenol	45
2-Nitro-4,6-dichlor-phenol	375

Wird eine Nitrosogruppe eingeführt, steigt die Inhibitionszeit noch stärker an. Hier liegt allerdings bereits ein mesomeres Chinonoxim vor:

Phenol	20
4-Nitroso-phenol	1230

Aldehyd- und Ketogruppen vermindern die Inhibitionswirkung gegenüber den Grundkörpern, die Sulfosäuregruppe löscht sie ganz aus.

Tritt noch eine weitere Gruppe in das Phenolmolekül ein, werden also *Polyphenole* gebildet, so wird beim Brenzkatechin und Hydrochinon (die beide in Chinone übergehen können) eine starke Steigerung in der Wirksamkeit erzielt, während das Resorcin kaum besser inhibiert als das Phenol:

Benzol	0
Phenol	20
Brenzkatechin	1200
Resorcin	30
Hydrochinon	1035

Die größere Inhibitionswirkung *ortho*-ständiger Gruppierungen zeigt sich auch hier.

Werden zusätzliche Oxygruppen eingeführt, so steigt die Inhibitionswirkung bei den Trioxy- und Tetraoxybenzolen weiter an:

Hydrochinon	1035
Oxyhydrochinon	1820
Pyrogallol	4200
Tetraoxybenzol (1,2,4,5)	2555
Hexaoxybenzol	150

Im Pyrogallol wird unter den vorliegenden Versuchsbedingungen der beste Inhibitor in der Phenolgruppe erreicht, 1,2,4,5-Tetraoxybenzol ist schon etwas unbeständig. Auch das Pentaoxybenzol scheint gut zu inhibieren; da aber kein reines Produkt vorlag, wird hier keine Induktionszeit angegeben. Erst beim Hexaoxybenzol, das keine freie Stelle am Benzolkern mehr aufweist, geht die Inhibitionswirkung stark zurück.

Die Einführung von Alkyl-, Keto- oder Aldehydgruppen in die Moleküle der Polyphenole bewirkt eine Minderung der Induktionszeiten wie bei den einfachen Phenolen.

Chloratome drücken gleichfalls die Inhibitionswirkung:

Hydrochinon	1035
2-Chlor-hydrochinon	690
2,5-Dichlor-hydrochinon	480
Tetrachlor-hydrochinon	170

Die Nitro- und Nitrosogruppe bewirkt eine verlängerte Induktionszeit:

Hydrochinon	1035
2-Nitro-hydrochinon	1320
Resorcin	30
2,4,6-Trinitro-resorcin (Styphninsäure)	470
<i>o</i> -Nitrophenol	540
Nitrohydrochinon	1320
Nitrosoresorcin	1915

Tritt eine Aminogruppe in das Dioxybenzol-Molekül ein, so wird die Inhibitionswirkung verstärkt, aber nicht so viel wie bei der Einführung einer OH-Gruppe an der gleichen Stelle:

Hydrochinon	1035
2-Amino-hydrochinon	1650
2-Oxy-hydrochinon	1820

Vergleich zwischen Phenolen und Nitrosoverbindungen

Ein Nitroso-Substituent im Benzol hat eine stärkere Inhibitionswirkung als ein OH-Substituent:

Phenol	20
Nitrosobenzol	240

Anders liegen die Verhältnisse bei Polyphenolen von Strukturen, die in eine Chinonkonfiguration übergehen können:

Hydrochinon	1035
4-Nitrosophenol	1230
1,4-Dinitrosobenzol	540

Diese besondere Anordnung zweier OH-Gruppen wirkt besser als die gleiche Stellung von Nitrosogruppen.

Eine Steigerung gegenüber Hydrochinon und 4-Nitroso-phenol wird erzielt, wenn mit der Einführung von Nitrosogruppen mesomere Chinonoxime gebildet werden:

Oxyhydrochinon	1820
4-Nitroso-resorcin	1915

Vergleiche zwischen Phenolen und Aminen

Amine scheinen allgemein etwas schwächer zu inhibieren als ähnlich aufgebaute Phenole:

Phenol	20
Anilin	15
Hydrochinon	1035
1,4-Diamino-benzol	735
Diphenol	765
Benzidin	195
Oxyhydrochinon	1820
Aminohydrochinon	1650

Darüber hinaus haben wir noch zahlreiche weitere Vergleiche gezogen, von denen hier aus zeitlichen Gründen nur die wichtigsten genannt seien:

Vergleiche von Aminen untereinander

Vergleiche zwischen disubstituierten Aminen und tetrasubstituierten Hydrazinen

Vergleiche von Hydrazinen untereinander

Vergleiche zwischen Aminen und Nitroverbindungen

Vergleiche zwischen Aminen und Nitrosoverbindungen

Vergleiche von Nitrosoverbindungen untereinander

Die vorgetragenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Es ist bekannt, daß Chinone und aromatische Stoffe mit Nitro-, Nitroso-, Oxy-, Thio- oder Aminogruppen die Polymerisation von Styrol inhibieren.

Es besteht nun die Möglichkeit, die Inhibitionswirkung solcher Stoffe in charakteristischer Weise durch entsprechende Substitution abzuwandeln. Insbesondere verlängern sich die Induktionszeiten erheblich, wenn ein

Chinon in das Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon übergeführt wird oder bei Brenzkatechin bzw. Hydrochinon in *o*- oder *p*-Stellung zu einer OH-Gruppe weitere Oxy-, Nitro-, Nitroso- oder Aminogruppen eingeführt werden.

Unter vergleichbaren Versuchsbedingungen, einer Temperatur von 90 °C und einer Inhibitorkonzentration von 10⁻² Mol-% waren so

Benzochinon-(1,4)-bis-(2', 4'-dinitro-phenylhydrazon)
2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)-bis-(2', 4'-dinitro-phenylhydrazon)

Pyrogallol

4,6-Dinitro-pyrogallol

mit über 4000 Minuten die besten gefundenen Inhibitoren der Styrolpolymerisation. Die Grundkörper Chinon und Hydrochinon hatten eine Inhibitionszeit von 445 bzw. 1035 Minuten.

Es konnte nur ein kleiner Teil der Resultate vortragen werden.

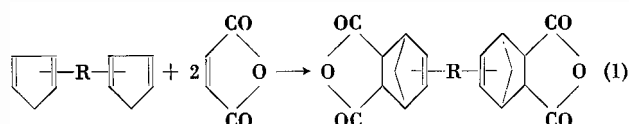
Neue Bisdien-Additionsprodukte als Härtungsmittel für Epoxidharze*

VON ALFRED RENNER, FRANZ WIDMER und ALEX VON SCHULTHESS

Wissenschaftliche Laboratorien der Kunststoffabteilung
der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

1. Einleitung

Wir haben an anderer Stelle über die Synthese von Bis-Cyclopentadienylverbindungen berichtet, über ihre Umwandlung in stabile Oligomere und über deren Härtung durch Polydienaddition¹. Setzt man die monomeren Bis-Cyclopentadienylverbindungen – anstatt sie zu polymerisieren – mit Maleinsäureanhydrid im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion um,

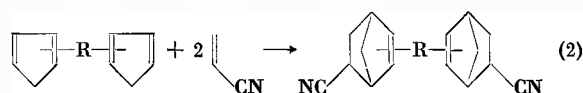


so erhält man Tetracarbonsäure-Dianhydride.

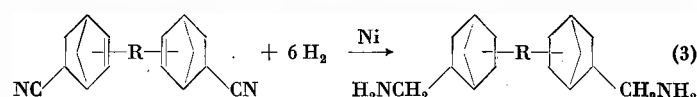
* Vortrag, gehalten von A. RENNER am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ A. RENNER, F. WIDMER und A. VON SCHULTHESS, *Kunststoffe* 53 (1963) 509–15.

Die Diels-Alder-Reaktion mit Acrylsäurenitril ergibt Dinitrile,



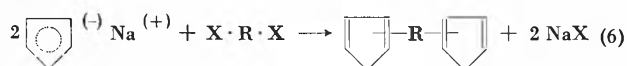
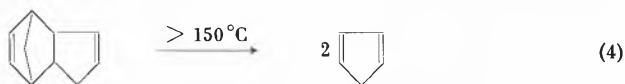
die zu den entsprechenden cycloaliphatischen Diaminen hydriert werden können:



Im Hinblick auf ihre Verwendungsmöglichkeiten als Härtungsmittel für Epoxidharze sind diese beiden neuen Stoffgruppen von besonderem Interesse. Bis-diene lassen sich auch mit anderen Dienophilen, wie z.B. ungesättigten Estern, Aldehyden und Ketonen, umsetzen, wobei für andere Zwecke brauchbare, polyfunktionelle Verbindungen erhalten werden.

2. Die Synthese von Tetracarbonsäure-Dianhydriden

hat die Synthese von Biscyclopentadienylverbindungen zu Vorstufen:



Als Ausgangsmaterial dient Dicyclopentadien. Zur Herstellung des Monomeren wird Dicyclopentadien in der Gasphase bei 350 bis 400°C in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit praktisch quantitativer Ausbeute gecrackt.

Die Metallierung des Cyclopentadiens gelingt leicht in Gegenwart einer kleinen Menge von *t*-Butylalkohol als Katalysator². Das Cyclopentadienyl-natrium wird nicht isoliert, sondern in dem Lösungsmittel, in dem es hergestellt wurde, mit einem Dihalogenid umgesetzt. Hierbei hat man für möglichst milde Reaktionsbedingungen, Temperatur nicht über 50°C, zu sorgen, um die hier unerwünschte Oligomerisierung des Bis-diens zu unterdrücken.

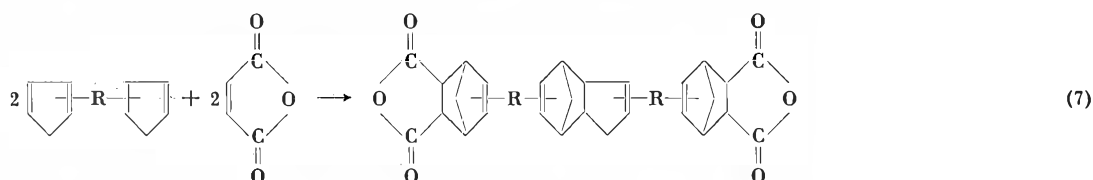
nem guten Lösungsmittel für Cyclopentadienyl-natrium, bei tiefer Temperatur umgesetzt werden. Reicht die Reaktionsfähigkeit eines Dichlorides nicht aus, so verwendet man an seiner Stelle das Dibromid. Freilich sind dieser Wahl oft ökonomische Grenzen gesetzt.

RIEMSCHEIDER und Mitarbeiter^{3,4} haben gezeigt, daß die Alkylierung des Cyclopentadiens zu Gemischen der 1- und 2-Substitutionsprodukte führt. Daher sind auch die beschriebenen Bis-diene als Isomerengemische aufzufassen.

Um die Oligomerisierung der Bis-diene zu vermeiden, werden sie in der Lösung, in der sie dargestellt wurden, sofort mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Diese Reaktion ist exotherm. Die Ausbeute ist quantitativ.

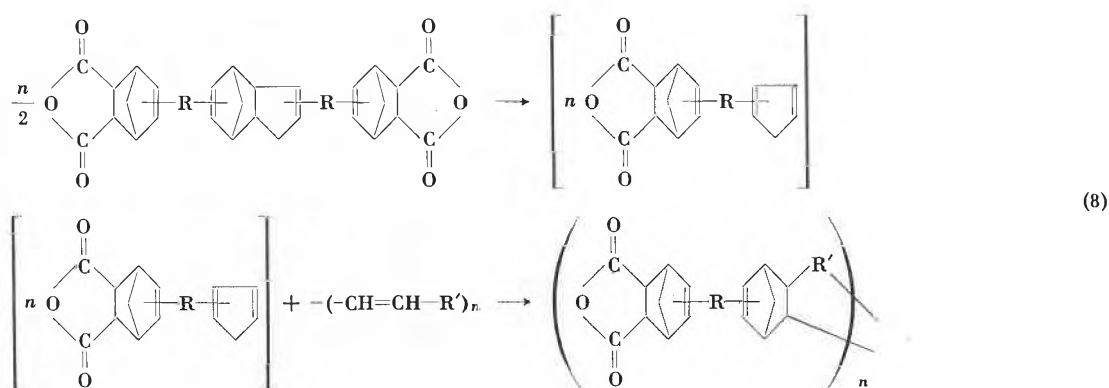
ALDER und STEIN⁵ haben gezeigt, daß die Addition von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien zum Endo-cis-Addukt führt. Die gleiche Konfiguration wird für die Dianhydride angenommen.

Von großem Einfluß auf die Struktur und damit auf die Reaktionsfähigkeit der Tetracarbonsäure-Dianhydride ist das molare Verhältnis von Bis-dien zu Maleinsäureanhydrid: Das Verhältnis 1:2 ergibt ein Reaktionsprodukt, das außer 2 Anhydridgruppierungen keinerlei funktionelle Gruppen enthält [s. Gl. (1)]. Das Molverhältnis 1:1 führt – wenigstens im statistischen Mittel – zu einem Tetracarbonsäure-Dianhydrid, das eine Dicyclopentadienylengruppe enthält.



In der Regel dienen als Reaktionsmedien aromatische Kohlenwasserstoffe, in welchen das Cyclopentadienyl-natrium als feine Suspension vorliegt. Wenig reaktionsfähige Dihalogenide können oft in Tetrahydrofuran, ei-

Diese kann bei Temperaturen oberhalb 150°C – ähnlich wie Dicyclopentadien selbst – thermisch gespalten werden. Die Spaltstücke können dann im Sinne einer Polydienaddition mit mehrwertigen Dienophilen reagieren.



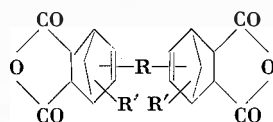
² K. ZIEGLER und H. HAFNER, DBP 924029.

³ R. RIEMSCHEIDER, M. KRÜGER, A. REISCH, H. HORAK und R. NEHRING, *Mh. Chem.* 90 (1959) 573.

⁴ R. RIEMSCHEIDER, E. REICHEL und B. GRABITZ, *Mh. Chem.* 91 (1960) 812.

⁵ K. ALDER und G. STEIN, *Angew. Chem.* 50 (1937) 510–9.

Tabelle 1. Struktur und Eigenschaften von Tetracarbonsäure-Dianhydriden der allgemeinen Formel:



Nr.	—R—	R'	hergestellt aus Halo- genid	im Lösungs- mittel	Anhydrid- äquivalentgew. ber.	gef.	Viskosität η_{20} (P)	Erweichungspunkt (°C)
1	—CH ₂ —	H	Br	THF	170	184	—	20
2	—(CH ₂) ₅ —	H	Br	Xylol	190	208	35	—
3	—(CH ₂) ₁₀ —	H	Br	THF	233	243	> 10 ⁵	—
4	—CH ₂ · CH=CH · CH ₂ —	H	Cl	Toluol	190	194	74,5	—
5	—CH ₂ · CH=CH · CH ₂ —	CH ₃	Cl	Toluol	204	214	850	—
6	—(CH ₂ · O · CH ₂)—	H	Cl	Xylol	185	199	—	95
7	—CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ —	H	Cl	Xylol	199	204	> 10 ⁵	—
8		H	Cl	Benzol	215	226	—	48
9		H	Cl	Xylol	229	259	—	79

Die Tetracarbonsäure-Dianhydride haben als Isomergemische harzartigen Charakter. Je nach der Natur des Brückengliedes —R— sind sie viskose Flüssigkeiten oder schmelzbare Festharze. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Tetracarbonsäure-Dianhydride ohne innere Dienfunktion.

Dianhydride mit kurzen aliphatischen (Nrn. 1, 6) oder aromatischen Brückengliedern (Nrn. 8, 9) sind schmelzbare Festharze. Solche mit längeren aliphatischen Brücken (> C₃) sind hochviskose Flüssigkeiten (Nrn. 2 bis 5), die sich als Gießharzkomponenten eignen.

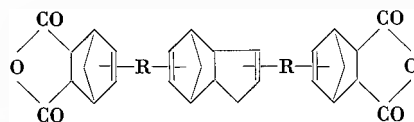
Tabelle 2 zeigt einige Tetracarbonsäure-Dianhydride mit innerer Dienfunktion.

3. Härtung von Epoxidharzen mit den genannten Tetracarbonsäure-Dianhydriden

Gegenüber den zur Härtung von Epoxidharzen gebräuchlichen Dicarbonsäure-Anhydriden, wie Phthalsäureanhydrid, Tetra- oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, sind folgende Unterschiede zu erwarten:

- Die Tetrafunktionalität wird zu dichterem Vernetzung, damit zu höherer Formbeständigkeit in der Wärme, aber auch zu größerer Sprödigkeit führen.
- Auch mit Monoepoxiden werden sich unschmelzbare, unlösliche Festkörper herstellen lassen.

Tabelle 2. Struktur und Eigenschaften von Tetracarbonsäure-Dianhydriden mit innerer Dienfunktion der allgemeinen Formel



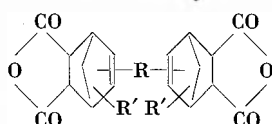
Nr.	—R—	hergestellt aus Halo- genid	im Lösungs- mittel	Anhydrid- äquivalentgew. ber.	gef.	Viskosität η_{20} (P)	Erweichungspunkt (°C)
10	—(CH ₂) ₃ —	Br	THF	270	286	—	68
11	—(CH ₂) ₅ —	Br	THF	298	312	—	56
12	—(CH ₂) ₈ —	Br	THF	340	351	—	25
13	—(CH ₂) ₁₀ —	Br	THF	368	391	> 10 ⁵	—
14	—CH ₂ · CH=CH · CH ₂ —	Cl	Toluol	282	282	> 10 ⁵	—

- c) Tetracarbonsäure-Dianhydride mit innerer Dienfunktion werden nicht nur mit Epoxiden, sondern daneben auch mit ungesättigten dienophilen Verbindungen oder mit ungesättigten Epoxiden reagieren.

Es ist festzustellen, wie weit diese Erwartungen mit der Erfahrung in Einklang stehen:

Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften von Festkörpern, die durch Härtung eines flüssigen Epoxidgießharzes mit einigen der beschriebenen Tetracarbonsäure-Dianhydride ohne innere Dienfunktion erhalten wurden.

Tabelle 3. Härtung eines flüssigen Epoxidharzes [Araldit F (CY 205) Äquivalentgewicht = 190] mit Tetracarbonsäure-Dianhydriden der Struktur



Anhydrid	—R—	Martens (°C)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Schlagbiegefestigkeit (cmkg/cm ²)
1	—CH ₂ —	218	130	1,1
2	—(CH ₂) ₆ —	154	550	2,9
3	—CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ —	201	470	2,6
4	—CH ₂ · CH=CH · CH ₂ —	192	660	3,6
5	—CH ₂ · CH=CH · CH ₂ — (R'=CH ₃)	138	570	2,0
6	—(CH ₂) ₁₀ —	110	440	2,1
7	—CH ₂ —  —CH ₂ —	113	690	3,5
Phthalsäureanhydrid		120	1100	10

Mischungsverhältnisse: Anhydrid / Epoxid = 0,85
Härtungsbedingungen: 12 h/140°C + 24 h/200°C

Der erwartete Einfluß der Struktur des Dianhydrids auf die Eigenschaften der Festkörper ist ersichtlich: Das starre und kompakte Dianhydrid 1 ergibt die höchste Formbeständigkeit in der Wärme, jedoch schlechte Festigkeitswerte. Die beiden Anhydridgruppen tragenden Bicyclohepten-Ringe sind nur durch eine Methylengruppe voneinander getrennt. Stehen jedoch 5 Methylengruppen zwischen den Ringen, so fällt die Formbeständigkeit in der Wärme um etwa 60°C bei deutlicher Verbesserung der mechanischen Festigkeitswerte. Ersatz der mittleren Methylengruppe durch das polare Sauerstoffatom führt bei sonst gleicher Struktur zu einer bemerkenswerten Erhöhung der Formbeständigkeit in der Wärme. Auch die starre *trans*-Butenylbrücke gibt Anlaß zu guter Wärmefestigkeit. Methylsubstitution an den Ringen erniedrigt diese beträchtlich, ohne die mechanische Festigkeit zu verbessern. — Das Dianhydrid mit der *p*-Xylylenbrücke hätte eine wesentlich höhere Wärmefestigkeit erwarten lassen.

Als Beispiel der Herstellung eines vernetzten Körpers aus einem Monoepoxid und einem Dianhydrid sei die Härtung von Tolyglycidyläther mit dem Dianhydrid Nr. 4 im Molverhältnis 1 : 0,8 erwähnt: Der Festkörper hat bei mäßigen mechanischen Eigenschaften eine Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS von 44°C; er ist unlöslich und unschmelzbar.

Legt man bei der Härtung von Epoxidharzen mit diesen Tetracarbonsäure-Dianhydriden keinen besonderen Wert auf Festkörper mit hoher Formbeständigkeit in der Wärme, sondern auf bessere mechanische Festigkeitswerte, so wird man mit Vorteil die Vernetzungsdichte herabsetzen und dadurch die Strukturstarre der gehärteten Harze und damit die Sprödigkeit verringern.

Aus der Vielzahl der hierzu bestehenden Möglichkeiten seien zwei herausgegriffen, die sich bewährt haben:

Die eine besteht in der Verwendung von Dianhydriden mit innerer Dienfunktion in Verbindung mit ungesättigten Polyester, besonders jenen der Malein- oder Fumarsäure, die die Rolle innerer Weichmacher spielen. Bei der Härtung dieser Dreikomponentensysteme (Epoxidharz, Dianhydrid mit Dienfunktion, ungesättigter Polyester) wirken zwei Härtungsmechanismen:

- die Anhydrid-Epoxid-Addition,
- die Polydienaddition.

Die ungesättigte Polyesterkomponente kann in weitem Maße variiert werden; ihre Struktur und ihr Doppelbindungs-Äquivalentgewicht haben starken Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des vernetzten Festkörpers. Tabelle 4 veranschaulicht dies:

Tabelle 4. Einfluß der Polyesterkomponente auf die mechanischen Eigenschaften des Dreikomponentensystems Araldit F (CY 205)/Tetracarbonsäure-Dianhydrid Nr. 14 (Tabelle 3)/Ungesättigte Polyester

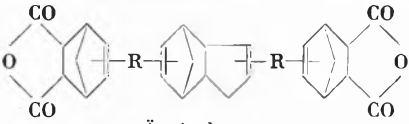
Äquivalentgewicht des Dianhydrids	Äquivalentgewicht des ungesättigten Polyesters	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Schlagbiegefestigkeit (cmkg/cm ²)	Martens (°C)
194	—	660	3,6	192
282	365	840	5,9	120
282	600	1420	10,6	59

Die andere Möglichkeit zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit besteht in der Verwendung von Di-epoxiden mit höherem Molekulargewicht.

3.1. Die Verwendung der Dreikomponentensysteme als Metallbindemittel

Die Dreikomponentensysteme aus Epoxidharzen, Dianhydriden mit innerer Dienfunktion und ungesättigten Polyester zeigen starke Adhäsion an metallischen Oberflächen: An verklebten Aluminiumblechen sind folgende Zugschersfestigkeiten gemessen worden:

Tabelle 5. Metallverklebungen, gemessen an Anticorodal-B-Bleichen 170 × 25 × 1,5 mm, einfache Überlappung von 10 mm

 —R—		Araldit AY 105 Äquivalent- gewicht	Ungesättigte Polyester Äquivalent- gewicht	Zugscher- festigkeit kg/mm ² (20 °C)
Äquivalent- gewicht				
$\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—}$		190	600	3,5
$\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—}$		190	600	3,9
$\text{—(CH}_2\text{)}_8\text{—}$		190	600	4,0
$\text{—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—}$		190	600	3,45

Härtung 5 h/180 °C

Diese Verklebungen gehören zu den stärksten, die wir bisher mit organischen Bindemitteln erreichen konnten. Bei erhöhter Temperatur fällt ihre Festigkeit indessen rasch ab und beträgt bei 100 °C bei allen vier Proben weniger als 1 kg/mm². Temperaturbeständigere Verklebungen lassen sich unter Verwendung eines starrer gebauten Dianhydrids (mit der *trans*-Butenylengruppe), eines stärker ungesättigten Polyesters und von polyvalenten Epoxiden herstellen.

Tabelle 6
Temperaturabhängigkeit der Zugscherfestigkeit (kg/mm²),
gemessen an Anticorodal-B-Bleichen 170 × 25 × 1,5 mm,
einfache Überlappung 10 mm

Tetracarbonsäure- dianhydrid —R—		Epoxidharz Äqui- valent- gewicht	Unges. Polyester Äqui- valent- gewicht	Zugscherfestigkeit (kg/mm²) bei			
				20 °C	100 °C	150 °C	200 °C
Butenylen	282	AY 105 (Äq.gew. = 190)	199	2,3	2,1	1,0	—
Butenylen	282	AY 105 (Äq.gew. = 190)	365	2,0	2,3	1,36	—
Butenylen	282	Epoxy novolak (Äq.gew. = 200)	365	2,0	2,2	1,65	0,4
Butenylen	282	Butendiol- diglycidyläther	365	1,8	1,6	1,6	1,0

Diese Festigkeitswerte werden mit Reinharzen erzielt. Zusatz von anorganischen Füllstoffen, wie Asbestpulver, ergeben Verklebungen mit etwas besseren Festigkeiten bei erhöhter Temperatur. Nach dreimonatiger Alterungsprüfung bei 200 °C ist keine nennenswerte Festigkeits-einbuße feststellbar.

3.2. Verwendung der Dreikomponentensysteme als Wirbelsinterpulver⁵

Auf Grund der guten Adhäsion an metallischen Oberflächen sind die Dreikomponentensysteme zur Herstel-

lung von Wirbelsinterpulvern geeignet. Sie ergeben nach Härtung bei 200 °C hochglänzende, homogene Überzüge mit guter Kantendeckung. Man findet hier ähnliche Zusammenhänge zwischen Struktur und Vernetzungsdichte einerseits, Flexibilität, Adhäsion und deren Temperaturabhängigkeit andererseits. Wirbelsinterpulver, die aus einem festen Epoxidharz auf Bisphenolbasis, dem Tetracarbonsäure-Dianhydrid mit den Butenylbrücken (Nr. 14, Tabelle 2) und einem ungesättigten Polyester bestehen, zeigen beispielsweise folgende Eigenschaften:

	I	II
Doppelbindungsäquivalentgewicht des ungesättigten Polyesters	750	365
Erweichungspunkt (Kofler-Heizbank)	72 °C	76 °C
Gelierzeit bei 200 °C	60 sec	30 sec
Härtung bei 200 °C	60 min	30 min
Tiefungsprobe nach ERICHSEN	8,5 mm	0,5 mm
Schlagprobe nach ERICHSEN	60 cmkg	40 cmkg
Zugscherfestigkeit bei 20 °C	3,30 kg/mm ²	2,07 kg/mm ²
Zugscherfestigkeit bei 120 °C	0,40 kg/mm ²	1,33 kg/mm ²

Die bereits erwähnte, zweite Möglichkeit zur Verringerung der Vernetzungsdichte, nämlich die Verwendung höhermolekularer, fester Diepoxide auf Bisphenolbasis, hat sich ebenfalls bei der Formulierung von Wirbelsinterpulvern bewährt. Diese festen Diepoxide mit höherem Molekulargewicht können mit Tetracarbonsäure-Dianhydriden ohne innere Dienfunktion zu lagerbeständigen, schmelz- und härtbaren Festharzen vorkondensiert werden.

Solche Harze ergeben nach 60 minütigem Einbrennen bei 200 °C ebenfalls hochglänzende Überzüge mit hervorragendem Aspekt, Glanz und guter Adhäsion auch bei erhöhter Temperatur.

Es wurden hier wie im folgenden Kapitel lediglich Beispiele möglicher Verwendungen dieser Substanzen beschrieben.

⁵ E. GEMMER, Firma Knappsack, Griesheim, DBP 933 019 (1953).

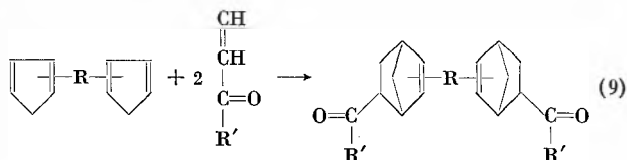
4. Cycloaliphatische Diamine

4.1. Synthese

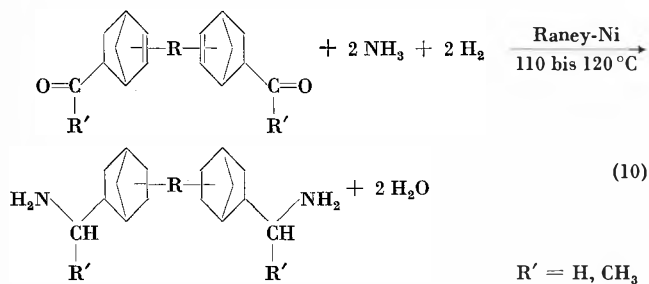
Cycloaliphatische Diamine auf der Basis von Bisdien-Additionsprodukten werden erhalten entweder durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile oder durch reduktive Aminierung der entsprechenden Carbonylverbindungen, seien dies Ketone oder Aldehyde.

Bei der Darstellung der Dinitrile aus Bis-dienen und Acrylsäurenitril ist zu bedenken, daß das letztere ein weniger reaktives Dienophil als Maleinsäureanhydrid ist⁶. Um eine Oligomerisierung der Bis-diene zu vermeiden, ist es zweckmäßig, Acrylsäurenitril im Überschuß von 100 bis 200% anzuwenden und nach der Reaktion wieder zu entfernen.

Die Hydrierung der Dinitrile zu den Diaminen gelingt mit etwa 90% Ausbeute mit Raney-Nickel als Katalysator bei 120 bis 150°C und 100 bis 200 at in mit Ammoniak gesättigtem Methanol. Unter den genannten Hydrierungsbedingungen werden auch die Doppelbindungen der beiden Bicyclohepten-Ringe und allenfalls im Brückenglied vorhandene aliphatische Doppelbindungen hydriert. – Die andere Möglichkeit zur Synthese solcher cycloaliphatischer Diamine besteht in der Umsetzung von monomeren Bis-dienen mit dienophilen Aldehyden oder Ketonen



und anschließender reduktiver Aminierung des cycloaliphatischen Dialdehyds oder des Diketons.



Praktisch verfährt man bei der Hydrierung der Dialdehyde und Diketone in gleicher Weise wie bei den Dinitrilen. Der als Lösungsmittelbestandteil anwesende Ammoniak bewirkt die Aminierung.

Acrolein ergibt in dieser Reaktionsfolge das gleiche Diamin wie Acrylsäurenitril; letzteres ist jedoch aus verfahrenstechnischen Gründen vorzuziehen. Mit Methylvinylketon wird ein Diamin erhalten, dessen Aminogruppen mit sekundären Kohlenstoffatomen verbunden sind.

⁶ J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT, *Z. Naturforsch.* 17b (1962) 203.

Die Diamine sind je nach ihrer Struktur Öle oder zähflüssige Harze. Tabelle 7 zeigt einige cycloaliphatische Diamine, die auf den beschriebenen Wegen dargestellt wurden.

Tabelle 7. Cycloaliphatische Diamine der allgemeinen Formel

Amin Nr.	—R—	R'	Philo- dien	Amin- äquivalent- gewicht ber. gef.	η_{20} (cP)
1	—(CH ₂) ₄ —	H	AN	152 176	210
2	—(CH ₂) ₄ —	CH ₃	MVK	166 181	—
3	—CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ —	H	AN	160 186	1740
4		H	AN	190 211	> 10 ⁵
5		H	AN	204 243	> 10 ⁵

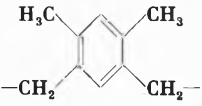
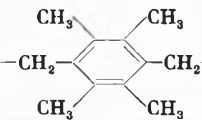
AN = Acrylnitril
MVK = Methylvinylketon

Die gefundenen Aminäquivalente liegen immer 10 bis 15% über den berechneten Werten. Dies ist sowohl auf die Bildung von sekundären Aminen während der Hydrierung als auch darauf zurückzuführen, daß in der Vorstufe die Oligomerisierung der Bis-diene nicht völlig unterdrückt werden kann. Diese beiden Nebenreaktionen führen zur Bildung von Diaminen mit höherem Molekulargewicht.

4.2. Die Härtung eines flüssigen Epoxidgießharzes auf Bisphenol-A-Basis [Araldit F (CY 205), Äquivalentgewicht 190] mit äquivalenten Mengen der beschriebenen Diamine bei Zimmertemperatur führt zu Festkörpern mit guten mechanischen Eigenschaften (Tabelle 8).

Zur Ermittlung der in Tabelle 8 wiedergegebenen Eigenschaften stellte man Gießkörper von etwa 100 g Gewicht her. Im Verlaufe der Härtung erwärmten sich die Gießkörper auf etwa 90°C, nützten also ihre eigene Reaktionswärme zur Härtung aus. Das Amin Nr. 2 härtet auch im Block nicht aus, weshalb Nachhärtung bei erhöhter Temperatur notwendig ist. In dünner Schicht hingegen trat bei allen diesen Aminen bei Raumtemperatur lediglich Verfestigung, aber keine Härtung ein.

Tabelle 8. Mechanische Eigenschaften von Festkörpern aus Araldit F (CY 205) und cycloaliphatischen Diaminen

Amin Nr.	—R—	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm ²	Martens (°C)	Quellung 1 h H ₂ O/100°C (%)
1	—(CH ₂) ₄ —	1200	> 21,9	78	0,42
2*	—(CH ₂) ₄ — (R'=CH ₃)	1280	10,3	93	0,28
3	—CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ —	1190	> 26,6	81	0,39
4		1320	14,2	100	0,39
5		460	3,1	94	0,38

* Nachhärtung 2 h/120°C.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die Wirkungsweise dieser Amine zwischen der eines Kalt- und der eines Heißhärters liegt.

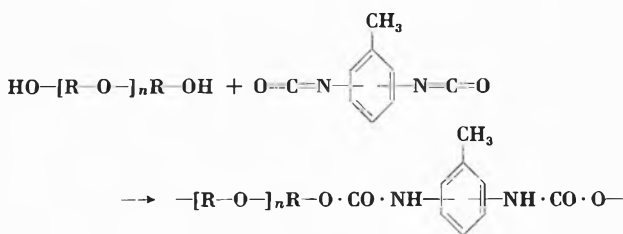
Wir danken der Direktion der Kunststoffabteilung der CIBA für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit und insbesondere Herrn Direktor Prof. Dr. H. BATZER für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Organolead Compounds as Potential Catalysts for Making Polyurethane Foams*

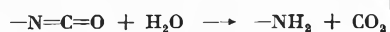
By H. G. J. OVERMARS and G. M. VAN DER WANT

Institute for Organic Chemistry T. N. O., Utrecht (The Netherlands)

Polyether-urethanes are currently manufactured by reacting a linear or a branched polyether of moderate molecular weight with a polyfunctional isocyanate. The polyether component should carry terminal hydroxyl groups and optimally its molecular weight should lie between 2000 and 3000. Mostly an aromatic diisocyanate like tolylene diisocyanate is used as the reaction partner.



Essentially the same process can be used for the manufacture of foams. Then, however, the presence of a blowing agent is required. As such either a very volatile compound (like e.g. Freon) may be employed or carbon dioxide. The latter is formed if to the reaction components some water is added which then readily reacts with part of the isocyanate.



* Paper presented at the Third Symposium "Makromolekulare Stoffe", Zürich, October 1964.

Of course, due precautions should be taken to ensure that the evolution of gas occurs when the polymerizing mass has the right viscosity, and also that the ultimate foam attains an even cell structure.

The reactions of the isocyanate both with the hydroxyl groups of the polyether component and with water proceed rather slowly. Therefore catalysts have to be added for both reactions, in particular if the process is to be conducted as a one-shot process. Actually, so far two separate catalysts are required, since each reaction needs its specific type of catalyst. At present, catalysis of the isocyanate-water reaction is usually effected by adding a tertiary amine such as 1,4-diaza-[2,2,2]-bicyclooctane (DABCO) or N-ethylmorpholine. On the other hand, in order to catalyze the isocyanate-polyol reaction usually either a semi-organic tin salt like stannous dioctoate is applied or an organotin compound derived from tetra-valent tin as e.g. dibutyltin dilaurate.

Since for many years already our Institute has been actively engaged in exploratory research in the field of organometallic chemistry based on each of the three IVth main group metals Ge, Sn and Pb, we started a more directed investigation into the nature of the catalytic processes just mentioned. Parallel to it we undertook a broad screening of representatives of these three groups of organometallics for any catalytic activity in

either reaction, paying special attention to the compounds containing Pb or Ge.

The outcomes of the latter screening program may be summarized briefly as follows:

1. Organolead compounds of a distinct type display a pronounced catalytic activity both in the isocyanate-hydroxyl and in the isocyanate-water reaction;
2. None of the organogermanium compounds investigated showed any activity at all in either reaction;
3. Results with the organotin compounds are in accordance with data given in the literature.¹

In 1960 BRITAIN and GEMEINHARDT² published some data on the catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by salts of divalent lead with organic acids such as 2-ethylhexoic, benzoic and oleic acid. They had their compounds tested on a system comprising difunctional isocyanates and a polyoxypropylene triol. It was found that the semi-organic divalent lead salts are strong gelation catalysts. Besides, they had found that these salts also actively catalyse the trimerization of the isocyanate, an in the technical process undesired side-reaction. No data are given in their paper about any true organolead compounds (i.e. those with at least one carbon-lead bond), nor is mention being made about any catalytic effect on the isocyanate-water reaction.

The organolead compounds investigated by us have been taken from each of the four possible types of organoleads viz. R_4Pb , R_3PbX , R_2PbX_2 and $RPbX_3$, in which R represents an alkyl or aryl group and X either an inorganic element or group, or an organic radical bound to the lead atom by means of a hetero atom. Of the type $RPbX_3$ only aryl derivatives could be investigated, since the corresponding alkyl derivatives are too unstable to be isolated.

Since in the present screening program we wanted to get quickly an opinion about the potential applicability of the candidate compounds as catalysts in the technical process, we subjected the compounds to two test procedures, each of which imitates fairly closely one feature of the technical process.

As a first test we used a modification of the gelation test described by BRITAIN and GEMEINHARDT.²

In this test an intimate mixture (or a solution) of 1% by weight of the candidate catalyst with (in) a commercial branched polyether is carefully mixed at room temperature with a stoichiometric amount of tolylene diisocyanate (an 80/20 ratio of the 2,4-/2,6-isomer mixture). The time required for complete gelation at ambient temperature (absence of any flow when observed visually for about 1 minute) is used as a measure for the rate of the isocyanate-hydroxyl reaction.

As a second test we studied the influence of the candidate compounds on the reaction between tolylene di-

Table 1. Catalytic effect of organolead compounds on some isocyanate reactions

Type	Catalyst (conc. 1% by weight)	Gelation time in minutes	Time required for evolution of CO ₂ in sec
—	none	> 360	> 600
R_4Pb	tetrabutyllead	> 360	> 600
	tetraphenyllead	> 360	> 600
R_3PbX	tributyllead acetate	360	170
	tributyllead laurate	> 360	180
	triphenyllead hydroxide	> 360	170
R_2PbX_2	dibutyllead dichloride	> 360	> 600
	dibutyllead dilaurate	> 360	430
	diphenyllead dilaurate	> 360	550
$RPbX_3$	phenyllead triacetate	9	15
	phenyllead triisobutyrate	5	17
	phenyllead trilaurate	30	25
	phenyllead tri-2-ethylhexoate	35	37
	p-tolyllead triacetate	12	17
	β -naphthyllead triacetate	6	17
	β -naphthyllead tribenzoate	20	32
R_2SnX_2	dibutyltin dilaurate	32	178
SnX_2	stannous dioctoate	5	400
—	1,4-diaza-[2,2,2]- bicyclooctane (DABCO)		6
—	triethylamine		30

isocyanate and water. This test is a modified form of the gas evolution test described by WOLFE.³

In the latter test 1% by weight of the candidate catalyst is dissolved in 8 ml of a 1:1 mixture of tetrahydrofuran and dimethylcellosolve with 3% by weight of water. The reaction vessel, filled with carbon dioxide, is connected with a gas buret. Subsequently, a stoichiometric amount of tolylene diisocyanate is injected under vigorous stirring. The flask is carefully maintained at 30°C. The time required for the formation of a definite amount of carbon dioxide (preferably about 35% of the theoretical amount) is used as a measure for the rate of the isocyanate-water reaction.

Some of the results obtained with both tests are summarized in table 1. For the sake of comparison the values obtained with some commercial catalysts are given as well.

The values given, upon comparison with the pertinent value of the blanc experiment, clearly indicate that none of the representatives of the types R_4Pb , R_3PbX or R_2PbX_2 show any or any significant activity in either test. In one respect this is a very remarkable result since it is well-known that the closely related organotin compounds of the type R_2SnX_2 are active gelation catalysts, and actually are being used industrially.

It was a surprise to observe that in the lead series activity in the gelation test is restricted to the type with the lowest degree of substitution $RPbX_3$. Quantitatively, the catalytic activities of these compounds are similar to those found with organotin compounds of the types R_2SnX_2 and $RSnX_3$.

The most striking observation, however, was that the present group of organoleads ($RPbX_3$) also are active

¹ See e.g. F. HOSTETTLER and E. F. COX, *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 609.

² J. W. BRITAIN and P. G. GEMEINHARDT, *J. Appl. Polymer Sci.* 4 (1960) 207.

³ H. W. WOLFE, *Foam Bulletin Du Pont de Nemours Nr. A-25495*, March 1960.

catalysts for the isocyanate-water reaction. This is completely in contrast with the situation with any of the organotin compounds. Actually, hitherto none of the many semi-organic metal or organometallic compounds investigated had displayed such a strong catalytic effect in the gas evolution test.

The present findings suggest that it might be feasible to apply an organolead of the type RPbX_3 as the sole catalyst in the preparation of polyether-urethane foams i.e. without the simultaneous use of a tertiary amine as a foam catalyst. It largely depends on the relation between activity and concentration of the catalyst for either reaction whether this possibility may be realized. Only if a concentration can be found at which, under technical circumstances, the compound under investigation catalyzes either reaction to exactly the right extent, that compound may be applied as the sole catalyst. This possibility was verified experimentally.

A commercial branched polyether is intimately mixed in a cardboard beaker with 0.1 to 0.5% by weight of an aryllead triacylate, 3% of water and 1% of a commercial foam stabilizer. Subsequently, a stoichiometric amount of a tolylene diisocyanate isomer mixture is added under vigorous stirring. After about 15 seconds the mixture is transferred to a paper-lined mould which is isolated at the outside. After formation of the foam at ambient temperature, which usually occurs within one minute, the foam is allowed to attain complete gelation (about 10 minutes) and finally heated at 80°C for another 10 minutes.

By this method foams have been obtained with a fine and regular foam structure and with densities varying from 0.02 to 0.04.⁴

None of the aryllead triacylates catalyze the trimerization of isocyanates as has been verified by the method of BRITAIN.⁵

⁴ The procedure has been laid down in Dutch Patent Appl. No. 299.409 (October 18th, 1963) and in corresponding foreign applications.

⁵ J. W. BRITAIN, *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. & Dev.)* 1 (1962) 261.

The technological merits of the present process and the chemical and mechanical properties of foams prepared by it are under investigation.

Acknowledgement

The organometallic compounds used in the present investigation have been made available by courtesy of the Germanium Research Committee, the Tin Research Council and the International Lead Zinc Research Organization. The authors are greatly indebted to Dr. SCHRADER, F. RADTKE, Director of Research of the latter organization, for permission to publish these results.

The authors' thanks are due to Professor G. J. M. VAN DER KERK for his continuous interest, to Dr. F. RIJKENS, Dr. J. G. A. LUIJTEN, Mr. L. C. WILLEMSSENS and Dr. J. C. OVEREEM for their synthetic efforts and to Mr. A. VAN ELVEN for able assistance.

Zusammenfassung

Eine Reihe Organometallverbindungen, abgeleitet von den drei Vierte-Hauptgruppe-Metallen Germanium, Zinn und Blei, wurde geprüft auf etwaige katalytische Aktivität bei den beiden der Polyurethanschäumbildung zugrunde liegenden Teilreaktionen: die Isocyanat-Polyol- und Isocyanat-Wasser-Reaktion. Es wurden nur Verbindungen mit wenigstens einer Kohlenstoff-Metall-Bindung untersucht.

Unter den Organogermaniumverbindungen wurden gar keine katalytisch aktiven Repräsentanten aufgefunden.

Während in der Zinnreihe, wie auch von unseren Versuchen bestätigt wurde, namentlich Verbindungen des Strukturtypus R_2SnX_2 und RSnX_3 in der Isocyanat-Polyol-Reaktion Aktivität aufweisen und erstgenannte tatsächlich im technischen Schaumprozeß Verwendung finden, wurde überraschenderweise gefunden, daß in der Bleireihe nur Vertreter vom Typus RPbX_3 katalytisch aktiv sind. Überdies zeigte sich, daß die letztgenannte Verbindungsgruppe nicht nur die Isocyanat-Polyol-Reaktion, sondern auch die Isocyanat-Wasser-Reaktion katalysiert.

Schaumversuche zeigten, daß Organobleiverbindungen vom Typus RPbX_3 sich als Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethanschäumen eignen. Dieses Verfahren hat das besondere Merkmal, daß kein tertiäres Amin als Kokatalysator mitverwendet werden muß.

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

Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen

3. Mitteilung*: Säuren

Der Bedeutung der Phenoxyalkancarbonsäuren als Herbizide entsprechend groß ist die Zahl der Arbeiten über säulen- und papierchromatographische Methoden zur Trennung und Bestimmung dieser Verbindungsklassen.

Zur Dünnschichtchromatographie dieser Gruppe ist uns dagegen nur wenig bekanntgeworden.

J. KAWASHIRO und Y. HOSOGAI¹ untersuchen neben anderen chlorierten organischen Pestiziden auch 2,4-D-

* Eingegangen am 18. Februar 1965. 2. Mitt. H. G. HENKEL, *Chimia* 18 (1964) 252-4.

¹ J. KAWASHIRO und Y. HOSOGAI, *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 5 (1964), 54-8; s. auch *Chem. Abstr.* 61 (1964) 6262c.

Tabelle 1. Phenoxyalkancarbonsäuren

		$R_f \times 100$ -Werte in System			
		1	2	3	4
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure	MCPA	15	44	52	40
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	2,4-D	0	22	45	36
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure	2,4,5-T	0	21	40	48
2-[2-Methyl-4-chlorphenoxy]-propionsäure	α -MCP	43	70	62	48
3-[2-Methyl-4-chlorphenoxy]-propionsäure	β -MCP	56	81	75	33
2-[2,4-Dichlorphenoxy]-propionsäure	2-(2,4-DP)	27	53	56	46
2-[2,4,5-Trichlorphenoxy]-propionsäure	2-(2,4,5-TP)	27	54	54	59
4-[2-Methyl-4-chlorphenoxy]-buttersäure	γ -MCPB	70	88	83	31
4-[2,4-Dichlorphenoxy]-buttersäure	4-(2,4-DB)	69	85	83	28
4-[2,4,5-Trichlorphenoxy]-buttersäure	4-(2,4,5-TB)	69	86	85	36

Säure, die bei dem verwendeten Fließmittelsystem aber am Start zurückbleibt. Wir haben daher an Hand der bekannteren Derivate dieser Klasse einige Trennsysteme entwickelt und verschiedene Sprühreagenzien auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft. Da neben diesen Säuren auch einige substituierte chlorhaltige Benzoesäurederivate im zunehmenden Maße eine Rolle als Herbizide spielen, haben wir die bekanntesten von ihnen in diese Untersuchung mit einbezogen.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Zur Trennung der Phenoxyalkancarbonsäuren können folgende Systeme angewendet werden (die Mengenangaben beziehen sich auf handgegrasene Platten der Größe 10×20 cm; Lautstärke 10 cm).

System 1: 2 g Kieselgur G (Merck) mit 20 mg Na-Acetat werden in 8 ml Wasser aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft vorgetrocknet und 20 Min. bei 120° aktiviert. Nach einer Abkühlungszeit von etwa 10 Min. werden die Substanzen aufgetragen. Steigmittel: Heptan-Eisessig (100:1); Laufzeit: 10 Min.

System 2: Plattenherstellung und Behandlung wie bei System 1. Steigmittel: Heptan-Eisessig (100:2,5); Laufzeit: 10 Min.

System 3: 500 mg Polyamid-Pulver (Woelm) werden in 6 ml Äthanol aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft getrocknet. Steigmittel: 1,1,2,2-Tetrachloräthan-Eisessig (20:1); Laufzeit 40 Min.

System 4: 2 g Kieselgel G (Merck) + 20 mg H_3PO_4 . Das Kieselgel wird in 2 ml 1% wss. H_3PO_4 und 5 ml Wasser aufgeschlämmt. Die an der Luft vorgetrockneten Platten werden 20 Min. bei 120° aktiviert. Nach etwa 10 Min. Abkühlung im Exsikkator werden die Substanzen aufgetragen. Steigmittel: Diisopropyläther-Petroläther Kp. 40° bis 60° (1:1); Laufzeit: 15 Min.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten R_f -Werte wurden durch jeweils 15 bis 20 Einzelbestimmungen gewonnen. Bei den H_3PO_4 -haltigen Platten sind die R_f -Werte deutlich von der Luftfeuchtigkeit im Arbeitsraum abhängig. Eine sehr gute Reproduzierbarkeit wurde dagegen mit den Polyamidplatten erhalten. Die Trenneigenschaften der mit Na-Acetat gepufferten Kieselgur-G- und der Polyamid-Platten sind weitgehend identisch. Die R_f -Werte der Essigsäure-Derivate im System 3 fallen linear mit steigenden Dissoziationskonstanten, wie

Tabelle 2. Benzoesäurederivate

		$R_f \times 100$ in System	
		5	6
3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure	Amiben	22	30
3-Nitro-2,5-dichlorbenzoesäure	Dinoben	46	51
2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure	Mediben	51	60
2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoesäure	Metriben	49	59
2,3,6-Trichlorbenzoesäure	TBA	34	68
Benzoesäure	—	77	55
4-Nitrobenzoesäure	—	66	—
4-Chlorbenzoesäure	—	—	40

sie von M. MATELL und S. LINDENFORS² für diese Verbindungen berichtet werden. Mit steigender C-Zahl der Seitenkette nehmen die R_f -Werte zu, und der Einfluß der Substituenten am Phenylkern auf sie nimmt ab. Während mit den Systemen 1 bis 3 die Trennung der di- und trichlorhaltigen Verbindungen wenig befriedigend ist, erhält man mit dem völlig andere Trenneigenschaften zeigenden System 4 gute Ergebnisse. Auf diesen H_3PO_4 -haltigen Platten zeigen sich keine entsprechenden Beziehungen zwischen R_f -Werten und C-Zahl der Seitenkette bzw. Dissoziationskonstanten. Die Anwendung von System 4 ist auch da von Interesse, wo Phenoxyalkancarbonsäuren neben ihren Estern nachgewiesen werden sollen, wie am Beispiel der 2,4-D-Säure und einiger ihrer Ester gezeigt wird (Tabelle 3).

C. A. BACHE³ verwendet zur Bestimmung von Amiben Benzol-Eisessig (5:1) auf Silicagel-Platten. Wir haben

Tabelle 3

	$R_f \times 100$ in System 4
2,4-D-Säure	36
2,4-D-äthylester	60
2,4-D-propylester	73
2,4-D-n-butylester	77
2,4-D-amylester	81

² M. MATELL und S. LINDENFORS, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 324–8.

³ C. A. BACHE, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 47 (1964) 355.

zur Trennung der untersuchten Benzoesäuren außerdem folgende Systeme als geeignet gefunden:

System 5: Polyamid-Platten wie bei System 3. Steigmittel: 1,1,2,2-Tetrachloräthan-Eisessig (100:4); Laufzeit: etwa 45 Min.

System 6: 2 g Kieselgel G (Merck) + 40 mg H_3PO_4 . Das Kieselgel wird in 4 ml 1% wss. H_3PO_4 und 3 ml Wasser aufgeschlämmt. Die weitere Behandlung erfolgt wie unter System 4 beschrieben. Steigmittel: Diisopropyläther-Petroläther Kp. 40° bis 60° (1:1); Laufzeit: 15 Min.

Eine befriedigende Trennung von Mediben und Metriben gelang nicht. Die R_f -Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden Benzoesäure und *p*-Chlor- bzw. *p*-Nitrobenzoesäure mit Chromatographiert.

Neben diesen Systemen wurden die Eigenschaften von «Florisil TLC» untersucht. Es zeigt sowohl im luftgetrockneten wie auch im aktivierten Zustand (30 Min. bei 150°) Trenneigenschaften, die nicht wesentlich von denen des Kieselgel H (Merck) abweichen. Die Schichten sind sehr empfindlich, so daß die Detektionsmittel nur mit größter Vorsicht aufgesprüht werden können.

Bei der Prüfung von Reagenzien, die uns für diese Verbindungen als geeignet erschienen, zeigte sich, daß bei den Phenoxyalkancarbonsäuren Empfindlichkeitsunterschiede bis zu einer Zehnerpotenz auftreten. Eine systematische Abhängigkeit von der Art der Substitution und Länge der Seitenkette läßt sich jedoch nicht erkennen. Bei den Benzoesäurederivaten erklären sich die abweichenden Nachweismöglichkeiten und -grenzen aus den sehr verschiedenen Substituenten. Wir haben deshalb eine größere Anzahl von Reagenzien geprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4
Nachweisgrenzen der Phenoxyalkancarbonsäuren (in μg)

	Reagenz:				
	A ^a	B ^a	C	D ^b	E
MCFA	0,3	0,3	0,5	0,1	2,5 ^d
2,4-D	0,15	0,3	2,5	0,3	1,25
2,4,5-T	0,07	0,3	0,5	0,5	1,25
α -MCPP	0,07	0,5	0,1	0,1	2,5 ^e
β -MCPP	0,15	1,25	2,5	0,3; 0,1 ^c	0,5
2-(2,4-DF)	0,3	1,25	1,25	0,3	5,0
2-(2,4,5-TP)	0,07	1,25	1,25	0,3	2,5
γ -MCPB	0,04	0,5	1,25	0,3; 0,1 ^c	1,25
4-(2,4-DB)	0,04	0,5	0,5	1,25; 0,5 ^c	1,25
4-(2,4,5-TB)	0,04	0,5	0,5	1,25; 0,5 ^c	1,25

a) In System 1 gemessen. b) Auf Polyamid-Platten. c) Vor dem Besprühen bei 254 nm. d) Nur bei 120° erhitzt. e) Bei 120° erhitzt; nur im sichtbaren Licht als brauner Fleck.

Reagenz A. Eine 0,05prozentige wss. Rhodamin-B-Lösung wird nach dem Belüften der Platte aufgesprüht. Die Substanzen werden im sichtbaren Licht als weiße, in einigen Fällen auch als rote Flecke auf rosafarbenem Grund angezeigt und verschwinden wieder nach etwa 30 Min. Bei den Phenoxyalkancarbonsäuren wird durch das Betrachten unter der UV-Lampe

Tabelle 5. Nachweisgrenzen der Benzoesäure-Derivate (in μg)

	Reagenz:				
	A ^a	D ^b	F ^a	G ^a	H ^a
Amiben	2,5	0,07	0,6	2,5	0,15
Dinoben	0,6	0,3	1,25	2,5	0,05 ^c
Mediben	2,5	0,3	2,5	1,25	—
Metriben	0,6	0,3	5,0	1,25	—
TBA	2,5	0,6	10,0	1,25	—

a) In System G. b) auf Polyamid-Platten. c) Nach Reduktion durch Besprühen mit $SnCl_2$ -Lösung.

(254 nm) keine Verbesserung erreicht; Dinoben, Mediben und Metriben können dagegen mit der doppelten Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Der Nachweis kann auf allen beschriebenen Platten verwendet werden, jedoch ist die Empfindlichkeit auf den H_3PO_4 -haltigen Trägern etwas geringer.

Reagenz B. 20 ml Phenoxyäthanol und 1,7 g $AgNO_3$ in 195 ml Aceton und 5 ml Wasser (hergestellt nach L. C. MITCHELL⁴) werden auf die belüftete Platte aufgesprüht; danach wird 10 Min. mit ungefiltertem UV-Licht bestrahlt (Hanau-Quarzlampe). Die Substanzen erscheinen als braune Flecke auf hellgrauem Grund, im Dunkeln mehrere Tage haltbar. Die Nachweisgrenze für die Phenoxyalkancarbonsäuren liegt auf Kieselgur-G-Platten (System 1 und 2) zwischen 0,3 und 1,0 μg . H_3PO_4 vermindert die Empfindlichkeit um eine Zehnerpotenz. Für die Benzoesäuren ist das Reagenz nur wenig geeignet (Nachweisgrenze 5 bis 10 μg).

Reagenz C. 5prozentige wss. Lösungen von $FeCl_3$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ werden nacheinander aufgesprüht. Die Phenoxyalkancarbonsäuren geben nach etwa 10 bis 15 Min. tiefblaue Flecke auf hellerem, grünblauem Untergrund. Auf H_3PO_4 -haltigen Platten versagt das Reagenz.

Reagenz D. Nach 20 min. Bestrahlen mit ungefiltertem UV-Licht wird die Platte mit 0,5prozentiger wss. Echtblausalz-B-Lösung und danach mit $n/10$ -KOH-Lösung besprüht. Es erscheinen braune Flecke auf hellerem Untergrund. — Diese von G. R. BELL⁵ beschriebene photochemische Zersetzung konnte auf alle von uns untersuchten Phenoxyalkancarbonsäuren angewendet werden, obwohl BELL beobachtet hatte, daß nur Säuren mit einer COOH-Gruppe in α -Stellung zur O-Brücke in die Phenole gespalten wurden. Diese Reaktion gaben außerdem alle untersuchten Benzoesäurederivate. Die durch die photochemische Zersetzung der Phenoxyalkancarbonsäuren bzw. der Benzoesäuren entstandenen Produkte sind bereits durch ihre Fluoreszenz bei 254 nm gut sichtbar. Bei den Benzoesäuren ist dieser Nachweis empfindlicher als die Sprühreaktion. Die Nachweismethode ist für Polyamid-Platten gut geeignet.

Reagenz E. Die Platten werden mit 0,5prozentiger $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in 20prozentiger H_2SO_4 besprüht, 10 Min. auf 150° erhitzt und unter der UV-Lampe (254 nm) betrachtet. Die Nachweisgrenzen liegen auf Kieselgur G/Na-Acetat-Platten für die Phenoxyalkancarbonsäuren zwischen 1 und 5 μg . Auf H_3PO_4 -haltigen Platten ist die Empfindlichkeit geringer. Bei den Benzoesäuren liegt sie zwischen 2,5 und 5 μg , bei Dinoben und Mediben bedeutend schlechter.

Reagenz F. Eine Lösung von 20 mg Methylumbelliferon in 35 ml Alkohol, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, wird aufgesprüht und die Platte unter der UV-Lampe (254 nm) betrachtet. Die Nachweisgrenze für Benzoesäuren auf H_3PO_4 -haltigen Platten liegt zwischen 0,5 und 10 μg .

⁴ L. C. MITCHELL, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 44 (1961) 643–712.

⁵ G. R. BELL, *Botan. Gaz.* 118 (1956), 133–6; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 6067 d.

Reagenz G. 0,5% Toluidin in Alkohol werden aufgesprüht und die Platte 5 Min. mit ungefiltertem UV-Licht bestrahlt. Mit diesem von J. KAWASHIRO und Y. HOSOGAI¹ für chlorhaltige Pestizide beschriebenen Sprühreagenz geben sowohl die Phenoxyalkancarbonsäuren wie auch die Benzoesäuren auf H_3PO_4 -haltigen Platten dunkelbraune Flecke. Für Polyamid-Platten ist dieser Nachweis ungeeignet; auf Kieselgur, G/Na-Acetat-Platten hat er eine geringere Empfindlichkeit. Die Nachweisgrenze liegt für alle Phenoxyalkancarbonsäuren bei 1,25 μg .

Reagenz H. Salzsäure *p*-Dimethylaminobenzaldehyd-Lösung in Äthanol/Butanol⁶ ist ein empfindliches Sprühreagenz für Amiben und Dinoben. Für Amiben liegt die Nachweisgrenze nach dem Besprühen der Platte und 15 min. Erhitzen auf 120° bei 0,1 μg . Die gleiche Empfindlichkeit wird für Dinoben erreicht, wenn man die Platte vorher zur Reduktion der NO_2 -Gruppe mit 1prozentiger schwach salzsaurer $SnCl_2$ -Lösung besprüht und danach wie vorstehend mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd behandelt.

⁶ Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papierchromatographie, E. Merck AG, Darmstadt.

Da für Rückstandsuntersuchungen die Kombination der Dünnschichtchromatographie mit anderen Methoden von Bedeutung ist, haben wir auch die Möglichkeit einer zerstörungsfreien Identifizierung durch Besprühen mit Wasser, wie sie auch schon von R. J. GRITTER und R. J. ALBERS⁷ beschrieben wurde, geprüft. Die Nachweisgrenzen liegen hier für Phenoxyalkancarbonsäuren und Benzoesäuren zwischen 0,5 und 1 μg .

Wir danken Fräulein M. UNGEFUGT für die sorgfältig durchgeführten Experimente. Die verwendeten Wirkstoffe wurden uns freundlicherweise von verschiedenen Firmen zur Verfügung gestellt.

HANNES G. HENKEL

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung
(Wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER), Berlin-Dahlem *

⁷ R. J. GRITTER und R. J. ALBERS, *J. Chromatogr.* 9 (1962) 392.

* Postanschrift: 1 Berlin 33, Königin-Luise-Straße 19.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. EMILIE JÄGER, Privatdozentin für experimentelle Mineralogie und Petrographie, insbesondere Isotopenmineralogie, wurde zur Oberassistentin-*Extraordinaria ad personam* ernannt. – Dr. HEINRICH LEUTWYLER, Oberassistent-Lektor am Institut für theoretische Physik, wurde zum Privatdozenten ernannt mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über theoretische Physik.

Universität Fribourg. Dr. PAUL GRÜNENFELDER wurde mit einem Lehrauftrag für experimentelle Physik betraut.

† Dr. Heinrich Rauch. In Bern starb im Alter von 69 Jahren Dr. HEINRICH RAUCH, ehemaliger Leiter des chemisch-technischen Laboratoriums der Firma Dr. A. Wander AG. Dr. RAUCH war von 1926 bis zu seiner Pensionierung Ende des Jahres 1961 in dieser Firma tätig. Seit 1959 gehörte er im Range eines stellvertretenden Direktors der Technischen Direktion an. Er war an der Schaffung einer ganzen Reihe neuer Präparate maßgebend beteiligt.

Informations Informations Notizie

Europäisches Symposium über Fortschritte bei Tracer-Methoden. Unter dem Patronat der New England Nuclear Corporation, Lausanne, und der Packard Instrument International S.A., Zürich, findet am 25. und 26. März 1965 im Kunsthaus Zürich ein «European Symposium on Advances in Tracer Methodology» statt. Diskussionsgebiete sind die neusten Fortschritte bei der Synthese markierter Verbindungen, Flüssigkeitszintillationszählung, Planung von Tracer-Experimenten, radiochemische Reinheit und Strahlungszersetzung, klinische Anwendung von Tracern, analytische Techniken und Autoradiographie. Den wissenschaftlichen Vorsitz führen Prof. Dr. E. H. GRAUL (Universität Marburg) und Prof. Dr. P. WASER (Pharmakologisches Institut der Universität Zürich). Interessenten wollen sich melden bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 138, 3001 Bern (Tel. 031/220382). Die Teilnahme ist gratis.

Eine französische Atomausstellung in Basel. Die französische Botschaft in Bern veranstaltet anlässlich der für den kommenden Herbst in mehreren Schweizer Städten geplanten «Semaines Françaises» auch eine französische Atomausstellung in den Räumlichkeiten der Schweizer Mustermesse in Basel vom 7. bis 11. Oktober 1965. Sie soll Einblick geben in die Tätigkeit der französischen Atomenergiekommission, vor allem in die Schaf-

fung von Zentren für die Produktion elektrischer Energie und die Entwicklung des Reaktorbaues. Daneben sollen aber auch Themen wie die Gewinnung und Metallurgie des Urans, Brennelemente, Strahlenschutz und Beseitigung radioaktiver Abfälle behandelt werden. Außerdem werden zwei französisch-schweizerische Kolloquien veranstaltet, das eine für Spezialisten für Fragen der Atomenergie, das andere für junge Technologen beider Länder.

Kurse zur Ausbildung von Sachverständigen im Gebiete der Apparate, die radioaktive Stoffe enthalten. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie hat es in Zusammenarbeit mit der Sektion für Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, der SUVA und Vertretern der Industrie übernommen, die Organisation von Kursen im Gebiete der nichtmedizinischen Radioisotopenverwendung in die Wege zu leiten. Es sind dabei folgende vier Kurstypen vorgesehen: 1. Isotopenlabortechnik (offene radioaktive Strahlenquellen). 2. Industrielle Anwendung von Röntgenanlagen, Beschleunigern und geschlossenen radioaktiven Strahlenquellen zur Materialprüfung. 3. Anwendung von Apparaten, die radioaktive Stoffe enthalten. 4. Leuchtfarbensetzereien. Näheres ist zu erfahren durch die Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 138, 3001 Bern.

Arbeitsschutzausstellung «Mensch und Arbeit». Das Programm der am 2. April 1965 stattfindenden Generalversammlung des Vereins für ein Schweizerisches Technisches Museum sieht für den Nachmittag eine Besichtigung der vom Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit bzw. von den eidgenössischen Fabrikinspektoren geschaffenen neuen Arbeitsschutzausstellung «Mensch und Arbeit» vor, deren offizielle Eröffnung am heute provisorischen Standort bevorsteht. Später soll sie in das Technorama eingegliedert werden.

Pakex 65. In Earls Court, London, findet vom 19. bis 27. Mai 1965 eine internationale Ausstellung für das Gebiet der Verpackungsindustrie statt. Die Adresse der Veranstalter lautet: Industrial and Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, 1-19 New Oxford Street, London, W. C. 1.

Biochemie und Physiologie der Terpene und Terpenoide ist das Hauptthema einer Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung, die vom 8. bis 12. Juni 1965 in Hamburg stattfindet. Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an Prof. Dr. H. FRIEDRICH, Bei den Kirchhöfen 14, 2 Hamburg 36.

3. Internationaler Vakuumkongress. Vom 28. Juni bis 2. Juli 1965 wird in Stuttgart der 3. Internationale Vakuumkongress von der Internationalen Union für Forschung, Technik und Anwendung des Vakuums (IUFATV) veranstaltet. In 12 Hauptvorträgen werden folgende Teilgebiete behandelt: Messen niedriger Drucke, Dynamik verdünnter Gase, Sorption an festen Oberflächen, Gasaufnahme tiefgekühlter Flächen, Physikalische Grundlagen der Kathodenzerstäubung, Vakuumtechnische Anwendungen in der Kerntechnik und in der Raumforschung, Dünne Schichten, Fortschritte in der Vakuummetallurgie, Gefriertrocknung. Auskunft erteilt das Sekretariat des 3. Internationalen Vakuumkongresses, Postfach 195, 5 Köln-Bayental.

Industry 65. Diese internationale Industrieausstellung findet vom 15. bis 20. November 1965 in Earls Court, London, statt. Die Adresse der Veranstalter lautet: Industrial & Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, 1-19 New Oxford Street, London, W. C. 1.

Kurse für Spektroskopie. Am Institut für Spektrochemie in Dortmund finden bei genügender Beteiligung folgende Kurse statt: Vom 18. Oktober bis 5. November 1965 ein Lehrgang zur Ausbildung von technischem Laborpersonal (Chemotechniker, Laboranten usw.), getrennt in Emissionsspektroskopie und Molekülspektroskopie. Vom 8. bis 12. November 1965 ein Seminar für Laborleiter über Leistungen und Anwendungsmöglichkeiten spektroskopischer Methoden (Emissions-, Molekül- und Massenspektroskopie), neue Ergebnisse auf diesen Gebieten und eingehende Vergleiche mit anderen analytischen Methoden. Interessenten wenden sich bis zum 1. April 1965 an das Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Bunsen-Kirchhoff-Straße, Dortmund.

Einführungskurse in die Mikrophotographie. Seit vierzehn Jahren veranstaltet die Firma Carl Zeiß in ihrem Zweigwerk Göttingen Kurse, die in die Anfangsgründe der Mikrophotographie einführen sowie bereits vorhandenes Wissen erweitern sollen. Die Anzahl der verfügbaren Arbeitsplätze beträgt 36 je Kurs, und es wird ein Unkostenbeitrag von DM 80,- für den fünf Tage dauernden Kurs erhoben. Die nächsten Kurse finden voraussichtlich im Frühjahr 1966 statt.

Der 2. Kongress der Internationalen Föderation der Textilchemiker und Koloristen findet vom 19. bis 21. Mai 1966 in Wien statt. Auskunft erteilt die International Federation of Associations of Textile Chemists and Colourists, Postfach 94, Basel 7.

Eine internationale Kautschuktagung verbunden mit einer Ausstellung über Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Gummiverarbeitungsmaschinen und der Prüfmaschinen für Gummi und Textilien findet vom 9. bis 11. Juni 1966 in München statt. Auskunft erteilt die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft, Zeppelinallee 69, Frankfurt am Main.

Neue Dechema-Monographien. Im Verlag Chemie, Weinheim, sind zwei neue Dechema-Monographien erschienen. *Haftsysteme und Haftfestigkeit* ist der Titel von Band 51, der zehn Vorträge und Diskussionsbeiträge des im April 1964 in Tutzing veranstalteten Dechema-Symposiums enthält. Band 52 umfaßt sieben Vorträge, die während des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema-Tagung 1964 zum Thema *Abwasser, Abfall, Abgase* gehalten wurden.

Verlag Chemie. Das soeben erschienene Verlagsverzeichnis 1965 enthält alle noch lieferbaren und die demnächst erscheinenden Bücher und Zeitschriften des Verlags Chemie. Für die meisten davon stehen Prospekte zur Verfügung, die auf Anforderung gesandt werden. Adresse: Verlag Chemie GmbH, Postfach 129/149, D-694 Weinheim/Bergstraße.

Vergrößerung der Firmengruppe Krauß-Maffei. Die Firmengruppe Krauß-Maffei AG hat die Geschäftsanteile der Unternehmen Fellner & Ziegler, Frankfurt am Main, und Rittershaus & Blecher, Wuppertal-Barmen, übernommen. Die genannten Firmen werden von den bisherigen Geschäftsleitungen weitergeführt.

Neugründung auf dem Gebiet der Petrochemie. Aus New York wird die Gründung einer Gesellschaft, der Chem Systems Inc., gemeldet, die einen weltweiten technischen Informationsdienst für das Gebiet der Petrochemie aufbauen will. Broschüren über den Bereich der geplanten Dienste in der Entwicklung von Anlagen, technisch-finanzieller Planung und neuen technisch-chemischen Verfahren sind auf Verlangen erhältlich bei Chem Systems Inc., 605 Third Avenue, 10017 (USA). New York N.Y.

«Schutz von Stahlkonstruktionen durch metallische Überzüge.» Der Preis des in *Chimia 19* (1965) 89 angekündigten Schlussberichtes über dieses Symposium muß richtig heißen: 136 österreichische Schilling.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Section de Chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 18 novembre 1964

Prof. Dr. H. BEHRINGER (Universität München), *Über schwefelhaltige Heterozyklen.* Bericht über präparative Beiträge zur Strukturfrage, Synthese und Chemie von 6a-Thia-thiophenen (I) und ihren 3,4-Diaza-analogen (vgl. X)

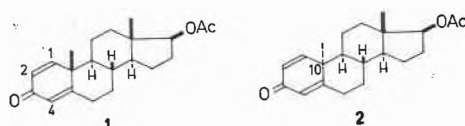
Gegen die frühere, von BEZZI, MAMMI und GARBUGLIO auf röntgenoptischem Wege widerlegte Siebenringformel Ia der Thiathiophene spricht auch die Synthese eines 2,5-Diäthyl 3,5-trimethylen-Derivats I [R, R' = C₂H₅, R''-R''' = -(CH₂)₃-] aus 2,6-Dipropionyl-cyclohexanon und P₄S₁₀. Für diese Verbindung ist eine Ia entsprechende Struktur aus sterischen Gründen (Bredt-Regel) nicht möglich. Die Entstehung knsymmetrischer gesättigter Ketone (z.B. n-Pentyl-methyl-ueton, δ-Phenylbutyl-methylketon) bei der Raney-Entschwe-

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 4. Dezember 1964

PD Dr. K. SCHAFFNER (Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich), *Die lichtinduzierten Umlagerungen von gekreuzt konjugierten Dienonen der Steroidreihe und ihrer Photoisomeren*

Im Rahmen von Arbeiten über lichtinduzierte Umwandlungen von gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonen wurde von JEGER^{1,2} die Untersuchung der Photoisomerisierung von O-Acetyl-1-dehydro-testosteron (**1**) vor Jahren in Angriff genommen. Die UV-Bestrahlung dieses Dienons in Dioxanlösung führt zu einem komplexen Gemisch ketonischer und phenolischer Isomeren, von welchen mehrere (**3–6**, **10–12**, **14**) bereits beschrieben worden sind^{1–3}. Bei der Fortführung dieser Arbeit wurden (1) eine möglichst vollständige Produktenalyse, (2) die Festlegung der exakten Schrittfolge der Photoisomerisierung und (3) die Ermittlung der strukturellen Kriterien, welche für die damit verbundenen Umlagerungsprozesse bestimmend sind, angestrebt. Es erwies sich dabei als wünschenswert, die Untersuchung auch auf die 1-, 2- und 4-Methylhomologen des Dienons **1** sowie auf dessen 10 α -Epimeres (**2**) auszudehnen^{3–6}.



¹ H. DUTLER, H. BOSSHARD und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 494.

² H. DUTLER, C. GANTER, H. RYF, E. C. UTZINGER, K. WEINBERG, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2346.

³ Vgl. auch R. WENGER, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Chimia* 18 (1964) 180.

⁴ K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 236.

⁵ C. GANTER, F. GREUTER, D. KÄGI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 627.

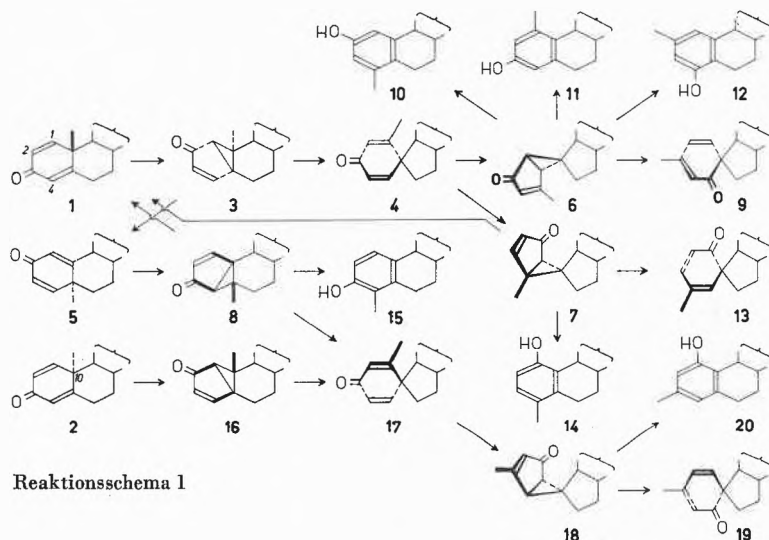
⁶ J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIĆ, A. SIEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) in Vorbereitung. Zur Strukturaufklärung vgl. zum Teil auch K. SCHAFFNER und G. SNATZKE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 347.

Die im Reaktionsschema 1 wiedergegebenen Isomerisierungsfolgen der beiden Dienone **1** und **2** wurden durch separate Bestrahlungsversuche mit jedem einzelnen Photoketon (**3–9**, **13**, **16–19**) und anschließender Produktenalyse der resultierenden Gemische bestimmt. Sie setzen sich ausnahmslos aus irreversiblen Schritten zusammen, die vorwiegend und in alternierender Reihenfolge in zwei Umwandlungstypen eingestuft werden können: in solche von gekreuzt konjugierten Dienonen zu Bicyclo[3,1,0]hexen-2-on-(1)-Derivaten (**3**, **6–8**, **16**, **18**) und in Umlagerungen der letzteren – je nach Anordnung der Alkylsubstituenten – zu neuen gekreuzt konjugierten Dienon- (**1**, **4**, **5**, **17**) oder Phenol-Derivaten (**10–12**, **14**, **15**, **20**). Lediglich bei den spiranartig mit Ring B verknüpften Bicyclo[3,1,0]hexenon-Systemen **6**, **7** und **18** tritt zusätzlich eine Umlagerungsvariante auf, die linear konjugierte, ebenfalls spirozyklisch aufgebaute Cyclohexadienon-Produkte (**9**, **13**, **19**) liefert.

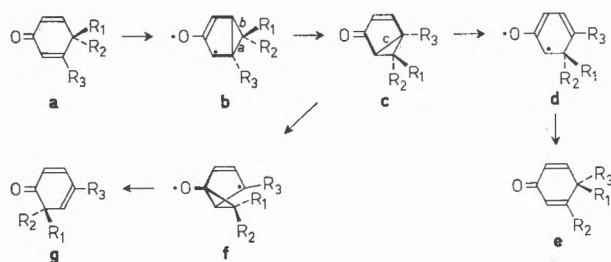
Für eine korrekte Strukturableitung der Produkte, die bei den erwähnten dominierenden Reaktionsarten (vgl. $a \rightarrow c$ und $c \rightarrow e$) anfallen, können hypothetische Zwischenprodukte vom Typus **b** und **d** herangezogen werden. Vorgängig der erforderlichen Umlagerungsschritte ist eine Umwandlung der n, π^* -Anregungszustände von **b** und **d** in *zwitterionische* Grenzstrukturen, die sich im elektronischen Grundzustand befinden, vorgeschlagen worden. Diese in formellen Belangen befriedigende Diskussionsbasis ist auch aufgrund theoretischer Überlegungen vertretbar⁷. Die bisher in der Literatur beschriebenen Beispiele vermitteln aber nur in einem sehr beschränkten Umfang Einsicht in die stereochemischen Aspekte dieser beiden Umlagerungen^{7,8}. Lediglich für die Stufe $a \rightarrow c$ war bisher in Fällen mit $R_{1,2}$ = Glieder eines Sechsrings von den diversen möglichen Formulierungen dieses Umlagerungstypus eine direkte 1,3-Wanderung der Bindung **b** in **b** ausgeschlossen worden. Die stereospezifische Ausbildung der Bicyclo[3,1,0]hexenon-Derivate **6** und **7** bzw. **18** aus den nur am Spirankohlenstoffatom epimeren Dienonen **4** und **17** ermöglichen nun – unter der plausiblen Voraussetzung, daß sämtliche Schritte denselben stereochemischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind – eine Präzisierung des Reaktionsvorganges. Ihre Analyse ergibt, daß auch in den Fällen $a \rightarrow c$ ($R_{1,2}$ = Fünfring-Glieder), und daher vermutlich auch in einfacher gebau-

⁷ Vgl. z. B. (a) H. E. ZIMMERMAN, *Advances in Photochemistry I* (1963) 183; (b) H. E. ZIMMERMAN und J. S. SWENTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 1436.

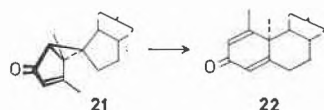
⁸ Für zusammenfassende Besprechungen vgl. auch O. L. CHAPMAN, *Advances in Photochemistry I* (1963) 323; K. SCHAFFNER, *Fortschr. Chemie Organ. Naturst.* 22 (1964) 1.



Reaktionsschema 1



ten Analoga, die Bindungen a und b der Cyclopropylcarbinyl-carboniumion-Teilstruktur von **b** je eine 1,2-Verschiebung erfahren. Dieser Umlagerungsmodus ist schon früher in Erwägung gezogen worden^{7a}. Ferner belegt die stereospezifische Umlagerung des Bicyclo[3,1,0]hexenons **21**, das in einer zur Schrittfolge **1** → **2** → **3** → **4** → **6** analogen Reaktionssequenz aus dem 1-Methylhomologen von **1** entsteht, in das Dienon **22** erstmals die Hypothese^{7,8}, daß die Spaltung der Cyclopropanbindung **c** beim Reaktionstypus **c** → **e** und die 1,2-Alkylwanderung in zwei separaten Schritten (vgl. **d**) erfolgen müssen.



Für die ebenfalls stereospezifischen Umwandlungen **6** → **9**, **7** → **13** und **18** → **19**, welche in nur sehr geringem Ausmaß die Reaktionen der betreffenden spirozyklischen Bicyclo[3,1,0]hexenone nach dem Schema **c** → **e** konkurrenzieren, kann ein Umlagerungstypus (**e** → **f** → **g**) diskutiert werden, der eine weitgehende formelle Analogie im Schritt **b** → **c** besitzt. Die experimentell nicht bewiesene Konfigurationszuordnung für die Spiran-Kohlenstoffatome von **9**, **13** und **19** beruht auf dieser Interpretation des Reaktionsverlaufs. Die detailliert diskutierten⁷ mechanistischen Aspekte der Fälle **a** → **c** und **c** → **e** lassen sich sinngemäß auch auf **e** → **g** übertragen. Dieser letztere Reaktionstypus muß auch als eventueller Zwischenprozess in der lichtinduzierten Ausbildung von β , γ ; δ , ϵ -ungesättigten Carbonsäure aus Bicyclo[3,1,0]hexenonen in wasserhaltigen Lösungsmitteln, die in Einzelfällen^{7a,8} durch eine direkte zweifache Spaltung des Ringsystems erklärt wurde, in Betracht gezogen werden.

Autoreferat

Chemische Gesellschaften in Zürich und in Basel

Sitzungen vom 20. und 21. Januar 1965

Prof. Dr. U. HOFMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), *Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei*

Die attischen Keramiker haben im 6. und 5. Jahrhundert v. Chr. bemalte Vasen in hervorragender Ausführung angefertigt, die das wertvollste Ausfuhrprodukt darstellten, z. B. um für Attika Getreide aus den Ländern am Schwarzen Meer einzuführen.

Im 6. Jahrhundert waren die Gefäße schwarzfigurig bemalt. Dabei wurde bei Gelegenheit auf das Schwarz eine weiße Farbe oder ein Purpurrot aufgetragen. Die Meisterwerke des 5. Jahrhunderts waren dagegen rotfigurig mit schwarzem Grund.

Auf die Vasen war das Schwarz aufgemalt, und zwar als feiner Tonschlicker, der dann mit der Vase gebrannt wurde. Der nichtbemalte Scherben gab das Terrakottrot, vielleicht gelegentlich unterstützt durch eine dünne Lasur.

Gegen Ende des 6. Jahrhunderts haben einige Maler auch ein Rot aufgemalt. Diese mehr korallenrote Malerei wird als «Intentional Red» bezeichnet.

Besonders verdient gemacht haben sich durch ihre Untersuchung der antiken Vasenmalerei TH. SCHUMANN¹, RIJKEN², OBERLIES und KÖPPEN³, NOBLE⁴ und FARNSWORTH⁵.

Durch den Heidelberger Archäologen R. HAMPE wurde ich auf die Reproduktionen von ADAM WINTER aufmerksam. Es ergab sich⁶, daß WINTER für das Schwarz den feinen Schlicker eines eisenhaltigen Illits verwendete. Illit ist ein glimmerartiges Tonmineral, das etwa 5% Kalium enthält. Für das «Intentional Red» verwendete WINTER einen gleich fein ausgeschlammten eisenhaltigen kaolinitischen Schlicker. Kaolinit enthält kein Kalium.

Bei reduzierendem Brand bei etwa 850°C wurde der Eisengehalt zu Schwarz reduziert. Die illitische Bemalung sinterte durch die Wirkung des Kaliumoxids als Flußmittel so dicht, daß sie bei dem anschließend oxydierenden Brand, bei der Reoxydation, nicht mehr oxydiert wurde, während der kaliumarme nicht bemalte Scherben und das «Intentional Red» bei der Reduktion porös blieben, so daß das Eisen bei der Reoxydation zu Fe₂O₃ oxydiert wurde und eine terrakottrote oder eine korallenrote Farbe annahm.

Es gelang, dies an attischen Mustern zu bestätigen. Die Malschicht ist sehr dünn, etwa 20 µm dick und ist äußerst schwer vom Scherben zu trennen. Doch gelang es, mit J. RUSSOW, durch die Röntgenfluoreszenz am Musterstück nachzuweisen, daß die Schwarzmalschicht erheblich mehr Kalium enthält als der nicht bemalte Scherben⁷. Dabei zeigt sich, daß der Scherben erhebliche Gehalte an Calcium besitzt. Calciumoxid ist gleichfalls ein Flußmittel. Es verkittete den Scherben bei der niedrigen Brenntemperatur, obwohl er porös blieb.

Mit R. THEISEN wurde die Elektronenmikrosonde angewendet⁸. Dabei wird von den Elektronen ein Gebiet angestrahlt, das in der Breite nur etwa 1 µm betragen muß und eine Tiefe von 1 µm erreicht. Die von den Elektronen ausgelösten Röntgenstrahlen werden gemessen und lassen den Gehalt an den Elementen sehr genau bestimmen. Es wurden Schnittflächen quer zur Malschicht des Musters untersucht.

Der Kaliumgehalt in der attischen schwarzen Malschicht variierte von 2,8 bis 5,7%, im Scherben selbst von 0,6 bis 1%, in der «Intentional-Red»-Schicht um 0,6%. Mangan konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Eisengehalt in der schwarzen Malschicht lag zwischen 6,4 und 7,8%, im Scherben zwischen 1,1 und 2,4% und im «Intentional Red» bei 3,7%.

Der Siliciumgehalt der schwarzen Malschicht und des Scherbens war fast gleich und lag zwischen 16,5 und 21%.

Die schwarze Farbe der Schwarzmalschicht wird wahrscheinlich neben Fe₃O₄ durch den schwarzen Eisen-Aluminium-Spinell FeO · Al₂O₃ hervorgerufen.

Eine Lasur auf dem Terrakottrot konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden.

Der wesentlich höhere Kaliumgehalt der schwarzen Malschicht bestätigt, daß für sie ein illitischer Ton verwendet wurde. Denn der andere natürliche Kalilieferant, der Kalifeldspat, ist in Tonen selten und würde sich darüber hinaus beim Ausschlämmen des Malschlickers abgesetzt haben, weil er zu grob ist.

Das aufgemalte Weiß ist nach wenigen bisher möglichen Untersuchungen ein weißbrennender kaolinitischer Ton, dem

¹ TH. SCHUMANN, *Ber. dtsch. keram. Ges.* 23 (1942) 408.

² A. J. RIJKEN, *Actes du Congrès Céramique International 1948*, Niederlande, S. 268.

³ F. OBERLIES und N. KÖPPEN, *Ber. dtsch. keram. Ges.* 30 (1953) 102, 31 (1954) 287, 39 (1962) 19.

⁴ J. V. NOBLE, *Amer. J. Archaeol.* 64 (1960) 307.

⁵ M. FARNSWORTH, *Amer. J. Archaeol.* 62 (1958) 165, 67 (1963) 389, 68 (1964) 221.

⁶ U. HOFMANN, *Angew. Chem.* 74 (1962) 397.

⁷ U. HOFMANN und J. RUSSOW, *Keram. Z.* 1963, 676.

⁸ Dissertation R. THEISEN, Heidelberg 1965.

also Flußmittel fehlen. Es brennt darum porös und haftet schlecht, so daß es oftmals abgesprungen ist.

Das Purpurrot entstammte wahrscheinlich einem natürlichen tonhaltigen Eisenoxid, ähnlich der Terra di Siena.

Vom ersten Jahrhundert v. Chr. an bis um 200 n. Chr. stellten die Römer in Manufakturen das Terra-Sigillata-Geschirr her, das bräunlichrot gefärbt ist. Die Tongefäße wurden vor dem Brand durch Tauchen oder Übergießen mit dem einfarbigen Überzug versehen. Der Kaliumgehalt der wieder dichtgesinterten Überzugsschicht ergab sich zu 4,2 bis 5%, der des gleichfalls calciumhaltigen Scherbens zu 0,8 bis 1,1%. Die Römer müssen die Terra Sigillata oxydierend gebrannt haben, um die rote Farbe zu erreichen.

Da auch das zweiwertige Eisen als Flußmittel wirkt im Gegensatz zum Fe_2O_3 , müssen die Römer nach ADAM WINTER um 100°C höher, bei etwa 950°C , gebrannt haben. Dies konnten sie durch besseres Feuerungsmaterial, z. B. durch Holz-scheite, erreichen. Die Terra Sigillata war ein gutes Gebrauchsgeschirr.

Auch die attischen Töpfer stellten ein Haushaltsgeschirr her, das vollständig mit dem schwarzen Malschlicker überzogen war, um dicht zu sein. Dieses Geschirr war aber wegen der niedrigeren Brenntemperatur weniger stabil als die Terra Sigillata. Auch die Mischkrüge zum Mischen von Wasser mit Wein, die Kratere, waren innen schwarz bemalt.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1964, kumulativ für Januar bis Dezember 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Dez. 1964	Dezember 1963	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Dez. 1963
Maschinen und Apparate	258 966	24,1	2 604 356	232 764	24,3	2 441 307
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	61 589	5,7	636 969	56 531	5,9	592 016
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 932	4,8	489 265	42 216	4,4	436 382
Diverse Fahrzeuge	5 493	0,5	60 558	5 372	0,6	56 701
Diverse Metalle	57 897	5,4	637 915	51 028	5,3	530 752
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	31 542	2,9	380 972	29 217	3,1	374 225
Uhren	162 023	15,1	1 630 768	140 785	14,7	1 497 848
Chemische Erzeugnisse	209 714	19,5	2 319 422	191 093	20,0	2 054 296
Textilien*	105 696	9,8	1 225 413	93 065	9,7	1 134 596
Erzeugnisse übriger Industrien	131 309	12,2	1 476 005	115 180	12,0	1 323 611
Total	1 075 161	100,0	11 461 643	957 251	100,0	10 441 734

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:
• Ohne Position 5910.01

+ 12,3 %

+ 9,8 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Dez. 1964	Dezember 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Dez. 1963
Maschinen und Apparate	140 660	10,6	1 739 160	137 913	11,4	1 645 085
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	63 355	4,8	690 992	56 372	4,7	578 901
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	25 907	2,0	275 929	22 562	1,9	238 288
Diverse Fahrzeuge	91 673	6,9	1 412 861	93 292	7,7	1 280 725
Diverse Metalle	181 925	13,7	1 820 063	137 406	11,4	1 642 884
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	38 656	2,9	468 695	33 515	2,8	429 579
Uhren	5 389	0,4	58 952	3 679	0,3	46 288
Chemische Erzeugnisse	144 003	10,9	1 569 392	111 666	9,2	1 304 045
Textilien*	121 259	9,1	1 491 460	109 327	9,0	1 323 244
Erzeugnisse übriger Industrien	512 865	38,7	6 013 258	503 463	41,6	5 500 375
Total	1 325 692	100,0	15 540 762	1 209 195	100,0	13 989 414

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:
• Ohne Position 5910.01

+ 9,6 %

+ 11,1 %

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember und Jahr 1964, verglichen mit dem Vorjahr, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Dezember 1964	Total Jan.-Dez. 1964	Dezember 1963	Total Jan.-Dez. 1963	Dezember 1964	Total Jan.-Dez. 1964	Dezember 1963	Total Jan.-Dez. 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3653	38190	2798	30240	14045	161458	13719	142255
Organische chemische Erzeugnisse	29	70650	708529	73710	656276	44502	483347	31203	370651
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	40263	498133	38295	438587	8070	85957	6027	71697
Düngemittel	31 a	321	3800	281	2757	2913	44659	1671	41364
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte und Tinten	32	56092	620180	43650	524559	13301	130093	8381	86948
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	8151	92906	6405	81570	5303	56182	3961	50208
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	5457	56328	4278	50913	3460	39667	2419	32712
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	522	7809	554	8483	1046	14463	1065	13734
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	233	2558	230	1762	300	4359	175	3639
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	17	148	7	233	399	4961	346	3747
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	11210	125354	8763	106690	7231	84708	6868	68963
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	9363	120604	8755	111735	23371	251677	17538	223051
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3782	44883	3367	40491	20062	207861	18293	195076
Total		209714	2319422	191093	2054296	144003	1569392	111666	1304045

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 9,7 % + 12,9 %

+ 28,9 % + 20,3 %

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.

Chile

Im Sinne einer verstärkten Einfuhrkontrolle hat der Exekutiv Ausschuss der Zentralbank verfügt, daß die Importeure ab 1. Januar 1965 anlässlich der Einfuhrregistrierungen melden müssen, zu welchem Wert und in welcher Menge im jeweils vorangegangenen und im laufenden Kalenderjahr Einfuhren für die einzelnen Waren erfolgt sind.

Korea

Der am 1. Januar 1964 in Kraft getretene koreanische Zolltarif ist nach dem Brüsseler Tarifschema aufgebaut. Er enthält fast ausschließlich Wertzölle von 5% bis 100%. Hohe Zölle werden u.a. erhoben für Riech- und Schönheitsmittel (180%). Zollfrei können u.a. eingeführt werden Sera, Vakzine, mineralische oder chemische Phosphatdüngemittel sowie mineralische oder chemische Kalidünger.

Paraguay

Die paraguayische Regierung hat Ende Januar 1965 einen weiteren Kurszuschlag von 2% verfügt, der auf dem cif-Wert der eingeführten Waren zu entrichten ist. Damit beträgt die Gesamtbelastung der Einfuhren durch Kurszuschläge nunmehr 30%. Von diesem Zuschlag sind Getreide, Petroleum-Derivate sowie Waren der nationalen Liste der ALALC ausgenommen.

Italien

Wie amtlich mitgeteilt wurde, hat die Bezahlung sämtlicher Einfuhren von Waren und Dienstleistungen seit Mitte 1965 nunmehr innerhalb von 90 Tagen statt wie bis anhin innert 360 Tagen zu erfolgen.

Argentinien

Gemäß Zirkular Nr. 202 der argentinischen Zentralbank müssen die argentinischen Importeure ab 11. Januar 1965 für die meisten Einfuhrwaren ein Peso-Depot in Höhe von 100% des c-and-f-Wertes für 180 Tage stellen. Diese Maßnahme ist bis zum 30. April 1965 befristet.

Griechenland

Der griechische Außenhandelsrat hat verfügt, daß für den Kauf von Waren im Ausland durch staatliche Stellen oder juristische Personen des öffentlichen Rechts keine Genehmigung des Handelsministeriums einzuholen ist, sofern der Wert der einzuführenden Waren 20000 \$ cif nicht überschreitet. Die Genehmigung ist jedoch dann erforderlich, wenn Teillieferungen erfolgen, auch wenn deren Gesamtwert unter der genannten Summe liegt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

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. – Durch die zahlreichen modernen physikalischen Methoden, die heute dem Organiker zur Verfügung stehen, ist die «ältere» UV-Spektroskopie etwas in den Hintergrund gedrängt worden. Sie nimmt aber auch heute noch ihren festen Platz ein; denn bei einer systematischen Auswertung von UV-Spektren lassen sich nicht nur die chromophoren Systeme erkennen, sondern auch sehr präzise Einblicke in die Natur der an ihnen haftenden Gruppen gewinnen. Dies wird uns durch das Buch von A.I. SCOTT in Erinnerung gerufen. Es zeigt uns eindringlich, daß eine sorgfältige Interpretation von UV-Spektren auch bei der Strukturaufklärung von komplizierten Verbindungen, insbesondere von Naturstoffen, sehr wertvolle Dienste leisten kann. Natürlich wird das Optimum an Aussagen durch die Kombination aller physikalischen Hilfsmittel erreicht. – Der Autor bespricht zunächst die einzelnen, dann die konjugierten Chromophoren. Es folgen weitere Kapitel über C-Aromaten, O-, S- und N-haltige aromatische Systeme. Ein nächstes Kapitel ist die Anwendung der Spektrophotometrie auf die analytische Bestimmung von ausgewählten Naturstoffen gewidmet, was vor allem den Praktiker interessieren dürfte. In den letzten zwei Kapiteln werden die Spektren einer Reihe von komplizierten Verbindungen analysiert. Steroide, die immer dankbare Modelle sind, und eine, allerdings etwas willkürliche, Auswahl weiterer interessanter Naturstoffe dienen als Beispiele. Ein ausgedehntes Tabellenmaterial und eine gute Dokumentation tragen wesentlich zur Qualität des flüssig geschriebenen Buches bei. Jeder Leser wird auf Abschnitte stoßen, die ihn speziell interessieren und die ihm deshalb wertvolle Anregungen vermitteln können.

Ch. Tamm

Die Mutterkorn-Alkaloide. Von A. HOFMANN. VIII + 218 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1964. – Der erfolgreiche Abschluß der Totalsynthesen der Lysergsäure und des Ergotamins hat die Chemie der Mutterkorn-Alkaloide nach Jahren stürmischer Entwicklung zu einem gewissen Abschluß gebracht. Sie hatte 1918 mit der Isolierung des Ergotamins, des ersten chemisch einheitlichen, aktiven Mutterkorn-Alkaloids, durch A. STOLL, begonnen. Ein Überblick über das Erreichte ist deswegen gerechtfertigt und sehr erwünscht. HOFMANN ist als Autor einer Monographie über Ergot-Alkaloide geradezu prädestiniert, sind doch er und sein Arbeitskreis durch jahrelange Arbeit an der Erforschung dieser und verwandter Stoffe maßgebend beteiligt gewesen. – Nach den einleitenden Kapiteln über die Botanik des Mutterkornpilzes und die Geschichte des Mutterkorns folgt die Besprechung der Chemie der Ergot-Alkaloide. Sie werden in die Lysergsäure- und die Clavin-Gruppe unterteilt. Für jeden einzelnen Vertreter sind die physikalischen Daten und die Eigenschaften der wichtigsten Derivate angegeben. Es folgt jeweils die Besprechung der Strukturaufklärung und eventueller Teil- oder Totalsynthesen. Der Text ist durch ein reiches Tabellenmaterial ergänzt, so daß ein eigentliches Nachschlagewerk für Mutterkorn-Alkaloide entstanden ist. Die Literatur konnte leider nur bis Ende 1962 berücksichtigt werden. Infolgedessen fehlen die neueren Arbeiten über die Biosynthese der Ergot-Alkaloide. Eine sehr nützliche Ergänzung sind der Abschnitt über die analytischen Verfahren und das Kapitel über die Pharmakologie und die therapeutische Anwendung der Mutterkorn-Alkaloide und ihrer Derivate, bei denen das berühmte LSD-25 im Vordergrund steht. – Druck und Ausstattung des Buches sind sehr sorgfältig, was auf der anderen Seite im relativ hohen Preis zum Ausdruck kommt. Das sorgfältig abgefaßte Buch kann jedermann, der sich für Mutterkorn-Alkaloide interessiert, sehr empfohlen werden.

Ch. Tamm

EDTA Titrations. An Introduction to Theory and Practice. Von H.A. FLASCHKA. Second Edition. 144 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 42 s. – Professor FLASCHKA ist wohlbekannt als der Autor zahlreicher Arbeiten über die Anwendung der Komplexe in der Volumetrie. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß gerade er mit der vorliegenden, schön gestalteten Monographie versucht, dem Anfänger die Grundlage der Komplexometrie näherzubringen. Wie aus dem Titel bereits hervorgeht, wird dabei nur die Anwendung des bekanntesten Komplexons, der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), besprochen. – Die ersten zehn Kapitel (64 Seiten) behandeln die Theorie,

die stets mit gut gewählten Beispielen erläutert wird. Die dabei besprochenen komplizierten Gleichgewichte werden einfach, aber gründlich dargestellt. Wohl sind einige Ungenauigkeiten zu finden: So ist z.B. die Behauptung nicht haltbar, daß die zwei Protonen im diprotonierten Anion der EDTA nach IR-spektroskopischen Befunden durch H-Brücken an je zwei Carboxylatgruppen gebunden seien. Weiter sind die Gründe für die universelle Komplexbildungstendenz der EDTA nicht überzeugend dargelegt. – Die folgenden zwei Kapitel behandeln die Vorschriften für die Darstellung der Lösungen für die Titrationen und deren Kontrolle. Der experimentelle Teil (13. bis 21. Kapitel) enthält eine Auslese der Titrationsmethoden. Da das Buch lediglich eine Einleitung sein will, werden nicht alle bekannten Methoden beschrieben. Die Monographie ist deshalb speziell für den Anfänger zu empfehlen, enthält sie doch, im Gegensatz zu andern Texten, das Abc der Komplexometrie in einfacher Form.

G. Anderegg

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 15. Band: Saccharin bis Silicone. Herausgegeben von W. FOERST. XII + 794 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1964. Gebunden DM 182,-. – Das Kapitel «Schwefel und seine Verbindungen» nimmt insgesamt ein Viertel des 26 Stichworte umfassenden Bandes für sich in Anspruch. Der Inhalt bleibt trotz des respektablem Umfangs dank gut angelegter Übersichten, die jedem Abschnitt vorangestellt sind, anschaulich geordnet: die wichtigste Voraussetzung für Werke von enzyklopädischem Charakter. Über 80 Seiten sind dem Stichwort «Schädlingsbekämpfung» gewidmet, dessen Bearbeitung bei P. MÜLLER (Geigy AG, Basel) und acht seiner Mitarbeiter in sachkundigen Händen liegt. Auch die Abschnitte «Salpetersäure», «Salzsäure», «Sauerstoff», «Selen- und -verbindungen», «Silber, seine Legierungen und Verbindungen», «Silicium, seine anorganischen und organischen Verbindungen» vermitteln umfassende Kenntnisse der wissenschaftlichen und angewandten Chemie. Die Kapitel «Schmiermittel», «Schweißen und Schneiden», «Schleifen und Schleifmittel», «Schreib- und Zeichenmaterialien», «Schuhpflegemittel» legen die Betonung auf die technische Anwendung. «Sera und Impfstoffe» sind an den pharmazeutisch und medizinisch interessierten Leser gerichtet. Auch die sehr kurze Abhandlung von F. SEEL, «Säure-Basen-Theorien» sollte nicht übersehen werden. Die Autoren aller vorgenannten, aber auch der im einzelnen nicht erwähnten Abschnitte des fünfzehnten Bandes, verstehen es vorzüglich, mit dem Fortschritt der technischen Chemie Schritt zu halten und damit der bewährten Tradition des «Ullmanns» treu zu bleiben.

H. Ammann

Biochemisches Taschenbuch. Herausgegeben von H.M. RAUEN. 2., völlig neu bearbeitete Auflage (in zwei Teilen, die nur zusammen abgegeben werden). Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York 1964. 1. Teil: XII + 1060 Seiten, 2. Teil: VIII + 1084 Seiten. Ganzleinen DM 156,-. – Seit der Erstausgabe des *Biochemischen Taschenbuches* sind insgesamt acht Jahre verstrichen. In dieser Zeit haben sich sowohl die Biochemie wie auch die angrenzenden Fachgebiete weiterhin lebhaft entwickelt. Viele neue Erkenntnisse und eine Großzahl neuer Daten haben sich inzwischen angehäuft. Dieser sprunghaften Entwicklung konnte die erste Ausgabe dieses Nachschlagewerkes nicht mehr Genüge leisten. Der Herausgeber hat deshalb vor einiger Zeit die Aufgabe übernommen, unter Beizug eines Stabes kompetenter, wissenschaftlicher Mitarbeiter eine vollständig neu bearbeitete Auflage zu verfassen und sie dem modernen Stand der Wissenschaft anzugleichen. Die Neuauflage berücksichtigt im allgemeinen die wissenschaftliche Entwicklung bis und mit dem Jahr 1962; nicht selten findet man aber auch Literaturzitate noch neueren Datums. – Das neue Taschenbuch hat an Umfang um rund zwei Drittel zugenommen und kann kaum mehr in der Rocktasche mitgetragen werden. Trotzdem erweist es sich als handlich, da eine Aufteilung in zwei Bände, mit je etwas mehr als tausend Seiten, vorgenommen wurde. Die Grundkonzeption des Aufbaues und der Gliederung wurde im wesentlichen beibehalten. – Der erste Band umfaßt drei Kapitel. Das erste, über die international vereinbarten Regelungen für Abkürzungen und Nomenklatur in der Biochemie, ist insofern sehr begrüßenswert, als zu hoffen ist, daß diese Bestimmungen einem weiten Kreis von Lesern bekannt werden und so eine Vereinheitlichung der Fachsprache angestrebt werden kann. Das

zweite Kapitel bringt dann die gebräuchlichen mathematisch-physikalischen Hilfsmittel, wie Konstanten, Maßeinheiten und Korrekturtabellen. Im dritten, weitaus größten Kapitel kommen die sogenannten Stoffwerte, getrennt nach nieder- und hochmolekularen Stoffen, zur Behandlung. Diese Stoffwerte umfassen Daten wie beispielsweise Molekulargewicht, Schmelz- und Siedepunkt, optische Drehung, Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, Dissoziationskonstanten, Bildungsweise, Derivate u.a.m. Diese Angaben werden zum Teil noch ergänzt durch ausführliche Spezialtabellen. Die reichhaltige und umfangreiche Liste von Komponenten, die hier zur Besprechung gelangen, reicht von einfachen organisch-chemischen Verbindungen bis zu komplexen, biochemischen Stoffen. Auszugsweise seien hier nur einige wenige Vertreter angeführt: Kohlenhydrate, Lipide, Aminosäuren, Chinone, Steroide, Purine, Alkaloide, Antibiotika, Vitamine, biologisch aktive Peptide usw. Sorgfältige Beachtung wurde auch den makromolekularen Verbindungen geschenkt. Es ist erfreulich, festzustellen, daß die große Entwicklung, speziell auf dem Gebiet der Nucleinsäuren und der Proteine, hier entsprechend berücksichtigt wurde. Man erhält Auskunft über die Basenzusammensetzung und physikalisch-chemische Daten von Nucleinsäuren verschiedenster Herkunft. Ebenfalls aufschlußreich ist das Tatsachenmaterial über Enzyme und Proteine menschlicher, tierischer, pflanzlicher und mikrobieller Provenienz, das neben physikalisch-chemischen Parametern auch die Aminosäurezusammensetzung vieler Komponenten enthält. Eine umfangreiche Sammlung von spezifischen Drehwerten organischer Verbindungen, von Ultraviolett- und Infrarotabsorptionsspektren sowie eine Liste von biochemisch wichtigen, isotopenhaltigen organischen Verbindungen und ihrer Herstellungsmethoden dürfte auf zusätzliches Interesse stoßen. – Der zweite Band wendet sich dann mehr der Theorie und Methodik zu. Er enthält insgesamt neun Kapitel, in denen u.a. physikalisch-chemische Aspekte, Tierversuche, Körper- und Zellbestandteile, biologische Strukturen und Funktionen, biochemische Arbeitsmethoden und statistische Auswertung zur Sprache kommen. Der behandelte Stoff ist so vielfältig, daß es zu weit führen würde, wollte man hier auf Einzelheiten eingehen. Als Schulbeispiel sei einzig das Kapitel über biochemische Arbeitstechnik besonders erwähnt, das die heute gebräuchlichen Labormethoden enthält, die bei der Isolierung und Charakterisierung von biologisch wichtigen, nieder- und hochmolekularen Stoffen Verwendung finden. Die theoretischen und praktischen Grundlagen ermöglichen ohne vorherige Einsicht der Originalliteratur einen guten Überblick über den Anwendungsbereich und die Möglichkeiten einer bestimmten Methode. – Die einzelnen Abschnitte sind zudem versehen mit recht umfangreichen und erschöpfenden Literaturzitierten und verweisen nicht selten auf zusammenfassende Literaturwerke über ein bestimmtes Spezialgebiet. Dank dieser Dokumentation ist es möglich, Originalarbeiten ohne weiteres aufzufinden und mühsame Sucharbeit in der Bibliothek wesentlich zu erleichtern. – Das Taschenbuch dürfte im Labor und auf dem Schreibtisch einen unentbehrlichen Platz als Nachschlagewerk einnehmen und wird auf Grund seines reichhaltigen Inhaltes nicht nur für den Biochemiker, sondern für alle, die sich mit den Vorgängen der lebenden Materie befassen, nicht zuletzt auch für den klinischen Arzt, von großem Wert sein. Egon E. Rickli

Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes. Von R.M. ADAMS. XXIV + 765 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 207 s. – Dieses Werk stellt innerhalb der Bücher auf dem Gebiete der Borchemie das erwünschte Gleichgewicht her, indem die Metalle ausgedehnte Berücksichtigung erfahren und die Vielseitigkeit des Bors somit gültigen Ausdruck erhält. Dies wird natürlich erst möglich, wenn auch dreidimensional polynukleare Verbinde miteinbezogen werden. Im Vorwort wird vermerkt, daß die Liste aller Chemiker, welche fehlerhafte Prognosen bezüglich der Chemie des Bors gemacht haben, beinahe alle glanzvollen Namen umfaßt. Um so wichtiger wird es sein, grundlegendes Tatsachenmaterial zusammengefaßt zu sehen. – Die Geschichte und Technologie der Boraxindustrie wurde an den Anfang des Werkes gestellt (W.A. GALE). Es ist eindrucklich, daß der legendäre Borax über Jahrtausende auf die Zeit warten mußte, in der die notwendigen Methoden und praktischen Anwendungsabsichten der Borchemie Aufschwung gaben. Konsequenterweise sind die folgenden zwei Kapitel der Tabellierung von Daten über heterogene Gleichgewichte wässriger Systeme anorganischer Borate (W.A. GALE) und der vollständigen Abhandlung der anorganischen Boratchemie gewidmet (N.P. NIES und G.W. CAMPBELL). Im letzteren Kapitel sind neueste Lösungsuntersuchungen der Borsäure und Borate eingeschlossen sowie wasserhaltige und wasserfreie Borate nach Al-

kali-, Erdalkali- und Schwermetallverbindungen gruppiert (800 Zitate). Als Voraussetzung zum Verständnis der kovalenten Kristallverbände der Klasse binärer Metallboride (Hartstoffe) ist das Kapitel über elementares Bor, d.h. seine Reindarstellung, Struktur, physikalischen und chemischen Eigenschaften äußerst wichtig (A.F. NEWKIRK; 360 Zitate). Die binären Metallboride, deren Zusammensetzung von M_4B bis MB_{20} variiert, entgehen natürlich den üblichen chemischen Valenzregeln wie auch analogen auf dem Gebiet intermetallischer Verbindungen. Die Kristallchemie wird gründlich dargelegt, und anschließend folgt eine deskriptive Abhandlung aller bisher sichergestellten Phasen. Die den Festkörperphysiker interessierenden Eigenschaften werden verständlicherweise nur gestreift (B. POST). Fast die Hälfte des Buches nehmen die Borane und die davon abgeleiteten Ionen ein, vom einfachen BH_3 bis zu Hydro-polyborationen (R.M. ADAMS bzw. R.M. ADAMS und A.R. SIEDLE; 1360 Zitate). Die Borane werden nach Zahl der Boratome besprochen, wobei eine Reihe IR-Spektren explizite abgebildet sind und auch NMR- und Massenspektren berücksichtigt werden. Die grundlegende Schwierigkeit in der Rationalisierung dieser besprochenen Chemie ist natürlich der Tatsache zuzuschreiben, daß Borane keine homologe Serie darstellen wie etwa die Alkane. Den Abschluß des Buches macht das Kapitel über die Toxikologie der Borverbindungen (G.J. LEVINSKAS). Es war eine ausgezeichnete Idee, die drei Bereiche, nämlich die Verknüpfungen Metall-Sauerstoff-Bor, Metall-Bor und Bor-Wasserstoff in einem Buch zu vereinen. Es wird ein Standardwerk darstellen; der Preis ist wohl daraufhin festgesetzt worden. W. Schneider

Preparative Inorganic Reactions. Vol. 1. Von W.M. JOLLY. X + 271 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 68 s. – Beim vorliegenden Buch handelt es sich um das erste einer Serie, welche sich der konstruktiven Entwicklung anorganisch-präparativer Methoden widmen will. Das methodische Problem kann natürlich in der anorganischen Chemie nur jeweils in einem engen Stoffbereich auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden. Es ist kaum denkbar, daß eine Ordnung von Methoden entwickelt werden kann, welche etwa eine moderne Systematik der Verbindungen widerspiegelt. Die Auswahl der in diesem ersten Band besprochenen Problemkreise tritt dementsprechend als recht willkürliche in Erscheinung. – Die Skizze von J.C. BAILAR jr. über anorganische Polymere handelt hauptsächlich von Versuchen zur Verknüpfung niedermolekularer organischer Liganden über sauerstoffkoordinierte Metallzentren. S. KIRSCHNER bespricht die Methoden zur Gewinnung optisch aktiver Komplexverbindungen unter Verzicht auf eine repräsentative Reihe expliziter Arbeitsvorschriften. Solche treten in den folgenden Abschnitten dann reichlicher auf. So etwa in D.F. MARTINS Beitrag über Ketimin- und Aldiminkomplexe. In einer ausgezeichneten Darstellung gibt J.C. HILEMAN einen gültigen Begriff der Methoden und der Arbeitstechnik zur Darstellung der (nicht-käuflichen) Metallkarbonyle. G.W.A. FOWLES befaßt sich mit Eigenschaften, Strukturen und Methoden zur Herstellung der bisher bekannten Halogeno- und Oxyhalogenokomplexen der Titan-, Vanadin- und Chromgruppe. C.C. ADDISON und N. LOGAN schreiben über jene wasserfreien Metallnitrate (die Mehrheit der heute bekannten), welche erst in den letzten Jahren zugänglich wurden. A.G. MACDIARMID erfaßt die Silane, welche Halogen, Pseudohalogen und Kombinationen der beiden enthalten, und bei deren Darstellung wohl das technische Problem charakteristischerweise dominanter ist als das methodische. Es sickert hier durch, daß der Interessent an dieser Serie sich wohl oder übel auch für die korrespondierende *Techniques of Inorganic Chemistry* (Ed. Jonasson & Weißberger) interessieren muß. CH.E. MESSER beschreibt die Darstellung von Lithium-, Natrium- und Calciumhydrid, O.GLEMSER diejenige von Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, und S.M. WILLIAMSON resümiert die präparative Chemie der Hypohalogenide und von Verbindungen mit der -OX-Gruppe (X = Halogen). – Das Buch kann als methodischer Leitfaden für die ausgewählten Gebiete dienen, weil grundsätzlich versucht wird, die Darstellungsmethoden von der Chemie der Verbindungen her zu erläutern. Es wird also eine Brücke zu den expliziteren Arbeitsvorschriften geschlagen, deren Studium dieses Buch wissentlich nicht ersetzen will oder kann. Es dürfte aber ein wertvoller Partner zu Handbüchern, wie etwa dasjenige von BRAUER, werden. W. Schneider

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. – In diesem ersten Band der Reihe wird auf ein orientierendes Vorwort verzichtet. Man entnimmt dem Inhaltsverzeichnis, daß kein speziell-

les Ordnungsprinzip dessen Gestaltung bestimmte. Dies wäre für diesen ersten Band durchaus noch denkbar gewesen, muß doch in den meisten der zehn individuellen Abschnitte generell Material der letzten fünfzehn Jahre aufsummiert werden. (Die Borchemie beginnt sich ja eben richtig im Büchermarkt auszuwirken.) Immerhin ist ein gewisses Auswahlprinzip am Werk gewesen: Der Bereich der abgehandelten Borchemie erstreckt sich ausschließlich über die Verknüpfungen des Bors mit den nichtmetallischen Elementen der ersten kleinen Periode und gelegentlich mit Schwefel und höheren Halogenen. Im ersten Abschnitt wird erstmals in der Literatur eine vollständige Zusammenfassung des Tatsachenmaterials über Verbindungen mit Bor-Bor-Bindungen gegeben (R.J. BROTHERTON). «Einige Aspekte der Koordinationschemie des Bors» (T.D. COYLE und F.A. STONE) betrifft durchwegs die Reaktionen zwischen Lewis-säuren (d.h. trikoordiniertes Bor) und Lewisbasen. Es geht also ausschließlich um die Erweiterung der Koordinationssphäre des Bors. Die Ausdrücke «ionische» und «kovalente» Komplexe sind unzweckmäßig angewendet, weil mit «ionisch» einfach geladene und mit «kovalent» ungeladene Addukte gemeint sind. Andererseits ist ein reiches Material zweckmäßig komprimiert und tabelliert worden. Die strukturellen Daten über Borhydride hat G.W. CAMPBELL resümiert und richtigerweise die Regeln von Lipscomb auch angeführt. Ein kurzer Abschnitt (A.H. SOLOWAY) handelt vom Einsatz von Borverbindungen in der Krebstherapie, welche auf dem neutronen-induzierten Kernzerfall von ^{10}B beruht. Über die neue heteroaromatische Chemie, welche auf der Möglichkeit fußt, C bzw. C-C in aromatischen Systemen formal durch B bzw. B-N zu ersetzen, berichtet M.J.S. DEWAR und R. KÖSTER über Organoborheterozyklen, wobei Isomerisierungsprozesse und Alkyl austauschprozesse eingehend berücksichtigt werden. Praktisch ausschließlich neueren Datums sind die Arbeiten auf dem Gebiet der Organoperoxyverbindungen, welche als Initiatoren für Polymerisationsreaktionen Interesse erweckt haben (A.G. DAVIES). Katalytische Wirkungen von Halogeniden, Alkyl- und Alkoxyverbindungen des Bors, in erster Linie aber von BF_3 , stehen im Zentrum des Abschnittes «Reaktionen von Diazoalkanen mit Borverbindungen» (C.E.H. BAWN und A. LEDWITH). Die Chemie der Mono- und Dihydroxyverbindungen mit sowohl aliphatischen wie aromatischen Substituenten sowie deren Anhydride, Ester, Thioester und ihren Beziehungen zu Alkyl- bzw. Arylborhalogeniden und -amiden wird von K. TORSSELL gesichtet. Schließlich werden von R. SCHAEFFER die Besonderheiten der NMR-Spektroskopie von Borverbindungen anhand der strukturellen Aufklärung spezieller Verbindungen erläutert; ergänzend enthält eine Tabelle NMR-Daten von über 200 Borverbindungen. Es ist summa summarum recht eindrucklich, wieviel Platz Tatsachenmaterial einnehmen muß, wenn die theoretische Chemie auf dem Acker noch keine tiefen Furchen hinterlassen hat, bzw. hat hinterlassen können. Bis auf weiteres wird deshalb diesen Darstellungen von komprimierten und doch aufgereihten Tatsachen eine wichtige und willkommene Funktion zukommen.

W. Schneider

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. – Dieses Buch kann als ein Dokument über den gewichtigen Beitrag der australischen Koordinationschemiker an das zeitgenössische Schaffen bezeichnet werden. Die Themata der zehn relativ unabhängigen Kapitel verraten, daß einmal die phänomenologischen Aspekte dominieren und zweitens besonders die Bedeutung der Koordinationschemie für Biochemie, Biologie und Medizin anvisiert worden ist. In gewisser Weise führt die Arbeitsteilung in solchen Büchern zu einer vertiefenden Konzentration auf die im Thema angetönten Gesichtspunkte, andererseits werden dadurch natürlich oft Fragen entkoppelt, welche sehr eng verknüpft sind. Diese Art Darstellung ist unseres Erachtens heute gerade noch gerechtfertigt, an der Schwelle zu einem Entwicklungsstadium, dem vielleicht paradoxerweise doch die autonome Monographie besser entsprechen wird. – Fünf Kapitel betreffen grundlegende Themata allgemeineren Charakters: (1) Das unvermeidliche Eingangskapitel «Historical Background and Fundamental Concepts» (D.P. MELLOR); (2) der Beitrag «The Nature of the Metal Ligand Bond» (D.P. CRAIG und R.S. NYHOLM), welcher komplementär zu bekannten Abhandlungen über Ligandfeldtheorie gestaltet ist, weil das Bindungssystem hauptsächlich über Eigenschaften der den Komponenten zugeschriebenen AOs beleuchtet wird; (3) «The Design and Stereochemistry of Multidentate Chelating Agents» (H.A. GOODWIN), in dem das Bauprinzip drei- bis sechszähliger Liganden anhand von vielen Beispielen erläutert wird; (4) «Optical Phenomena in Metal Chelates» (A.M. SARGESON), worin optische Isomerie, Trennung von Isomeren sowie Rotationsdispersion in ihrem Zusammenhang mit der Kon-

figuration zur Sprache kommen; (5) «Oxidation-Reduction Potentials as Functions of Donor Atom and Ligand» (D.A. BUCKINGHAM und A.M. SARGESON), in dem großes Gewicht auf die Abschätzung einzelner Terme von Kreisprozessen gelegt wird, welche die Halbzellenreaktionen betreffen. – Zwei weitere Kapitel fassen ein großes Tatsachenmaterial systematisch zusammen: C.M. HARRIS und S.E. LIVINGSTON ordnen nach der Kombination von Ligandatomen (O, N, S, P, As) die Komplexchemie zweizähliger Liganden, und F.L. GARVAN behandelt nach Vertikalreihen geordnet die EDTA-Komplexe und Komplexe verwandter Tetraessigsäuren. – Die letzten drei Kapitel führen in die Biosphäre. Man erhält aus erster Hand (F.P. DWYER †, Lehrstuhl für biologische anorganische Chemie, Canberra) zwei Berichte, einen über den Stand der Dinge bezüglich katalytischer Wirkung von Metallkomplexen und Aktivierung von Enzymen durch Metallionen und den zweiten über Metallchelate in biologischen Systemen. Darin werden biologische Effekte synthetischer, hauptsächlich vollständig koordinierter und inerter Chelatkomplexe erstens auf den Organismus lebender Tiere und zweitens auf Bakterien diskutiert. Eine ganze Reihe bisher unveröffentlichter Beobachtungen des Verfassers sind in diesen Abschnitt eingebaut worden. – J.E. FALK und J.N. PHILIPS wenden sich ausschließlich der Koordinationschemie der Tetraporphyrine zu. – Wenn im Vorwort erklärt wird, das Buch wende sich in erster Linie als Nachschlagewerk an den aktiven Forscher, so ist damit seine Funktion eindeutig umschrieben.

W. Schneider

Chemisches Rechnen für Laboranten. Von W. HUBER. 5., vollständig neu bearbeitete Auflage. VIII + 133 Seiten. Verlag Helbing & Lichtenhahn, Basel 1964. Gebunden Fr. 9.50. – Die Notwendigkeit des Lehrmittels ergibt sich schon daraus, daß seit 1953 fünf Auflagen erschienen sind. Die vorliegende Auflage ist gegenüber den vorhergehenden stark erweitert worden, d.h. von ursprünglich 380 auf 588 Aufgaben. Das Schwergewicht der Auswahl liegt nach wie vor auf dem Gebiet der organisch-präparativen Chemie. Der Inhalt gliedert sich in vier Teile, die ihrerseits wieder in verschiedene Kapitel unterteilt sind. Jedem Kapitel sind klar formulierte Lösungsbeispiele vorangestellt, so daß sich die Aufgabensammlung auch zum Selbststudium oder zur Repetition sehr gut eignet. – Der erste Teil «Allgemeine Aufgaben» enthält einerseits Aufgaben aus dem Volksschulrechnen (Mittelwert, Bruchrechnen, Flächen- und Körperberechnung) und andererseits für das technische Rüstzeug des Laboranten unentbehrliche Grundlagen (Gleichungen, Potenzen, Logarithmen, Rechenscheibe). Der zweite Teil «Stöchiometrie» ist unverändert geblieben. Der dritte Teil über das analytische Rechnen ist zu einem stark erweiterten Gebiet zusammengefaßt worden. Das Lehrmittel enthält damit den vollständigen rechnerischen Lehrstoff des chemischen Laboranten, und damit ist der schon lange geäußerte Wunsch berücksichtigt worden. – In einem vierten Teil sind unter Mitarbeit von P. BÜHLER noch 35 Aufgaben über Färberei und Rechnungen aus der Biologie angefügt. Diese Gebiete sind nicht vollständig. – Bei der Durchsicht der Aufgabensammlung, allerdings mehr stichprobenartig, sind mir keine Fehler aufgefallen. – Das stark erweiterte Rechnungsbuch wird für den Unterricht an Laborantenklassen der gewerblichen Berufs- und Werkschulen unentbehrlich sein.

P. Rindlisbacher

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- The Chemistry of Alkenes.* Von S. PATAI. The Chemistry of Functional Groups. X + 1315 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 315 s.
- Crystal Structures*, Vol. 2. Von R.W.G. WYCKOFF. Second Edition. VIII + 588 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 180 s.
- Schweizer Pioniere der Wirtschaft und Technik.* Band 15: Franz Joseph Dietschi, Isaak Gröbli und Dr. Gadiant Engi. Von W. BODMER und H.R. SCHMID. 89 Seiten. Herausgegeben vom Verein für wirtschaftshistorische Studien, Zürich. Verlag Buchdruckerei Wetzikon AG, Wetzikon 1964. Broschiert Fr. 6.–.
- Paint Flow and Pigment Dispersion.* Von T.C. PATTON. XII + 470 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 124 s.
- Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. 3: *Alkylation and Related Reactions*. Part I and II. Von G.A. OLAH. XXII, XXVI + 1606 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden beide Teile zusammen 450 s.

- Bailey's Industrial Oil and Fat Products.* Von D. SWERN. 3. Auflage. XIV + 1103 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 189 s.
- Chemistry and Beyond.* A selection from the writings of the late Professor F. A. PANETH. Von H. DINGLE, G. R. MARTIN und EVA PANETH. XXII + 285 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 45 s.
- Metallurgische Analysen.* Von J. MIKA. 843 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1964. Gebunden DM 61,-.
- Stereochemistry.* Von J. GRUNDY. X + 227 Seiten. Butterworths, London 1964. Gebunden 35 s.
- Symmetry in Inorganic Chemistry.* Von P. B. DORAIN. VI + 122 Seiten. Addison-Wesley Publishing, Reading, Massachusetts/Palo Alto/London 1965. Broschiert \$ 1.95.
- Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung 11: Azofarbstoffe.* Von E. POULSEN NAUTRUP. VIII + 44 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1964. In Streifband, gelocht für Ordner DM 5,90.
- Organogermanium Chemistry.* Von F. RIJKENS und G. J. M. VAN DER KERK. 162 Seiten. Herausgegeben vom Germanium Research Committee, Utrecht 1964. Broschiert.
- Thermodynamique chimique.* Von D. H. EVERETT. XX + 252 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1965. Broschiert 26 F.
- Conference on the Vibrational Spectra of High Polymers, Milano 1963.* Herausgegeben von G. NATTA und G. ZERBI. *Journal of Polymer Science: Part C, Polymer Symposia* No. 7. VI + 226 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Broschiert.
- Acid-Base Equilibria.* Von E. J. KING. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 15: *Equilibrium Properties of Electrolyte Solutions*, Vol. 4. XII + 341 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden £ 6.
- The Isoquinoline Alkaloids.* Von K. W. BENTLEY. VIII + 264 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden £ 6.
- Die Alchemie des Andreas Libavius.* Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie in Verbindung mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 768 Seiten mit 37 Faksimile-Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Gebunden DM 98,-. Vorzugsausgabe in Halbleder, handnummeriert von 1 bis 300, DM 140,-.
- HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse.* Für Ärzte, Biologen und Chemiker. Band VI/Teil A: *Enzyme*. Herausgegeben von K. LANG und E. LEHNARTZ, unter Mitarbeit von O. HOFFMANN-OSTENHOF und G. SIEBERT. 10. Auflage. XX + 1052 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 360,-.
- Die Kunststoff-Industrie der Schweiz, Band II, 1965 (Produktenverzeichnis).* 340 Seiten. Herausgegeben vom Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich, 1965. Gebunden Fr. 30,-.
- Chemistry and Physics of Polycarbonates.* Von H. SCHNELL. XII + 225 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 96 s.
- Organische Chemie.* Von L. und M. FIESER. Übersetzt von H. R. HENSEL. XVIII + 1927 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 99,-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Teracron-Färbeverfahren zum kontinuierlichen Färben von Polyester-Baumwolle-Mischgeweben.* Der Fasermischung Polyester/Baumwolle kommt eine große Bedeutung zu. Für die Zukunft erwartet man eine weitere ausgeprägte Breitenentwicklung dieses Mischartikels. Mit der zunehmenden Bedeutung steigen die Gewebemengen pro Kolorit; diese Tatsache erfordert kontinuierliche Färbemöglichkeiten. Als eine sehr interessante Entwicklung in dieser Richtung ist das Teracron-Färbeverfahren bzw. das Teracron-Druckverfahren der CIBA zu bezeichnen.

Das Teracron-Prinzip ist sehr einfach: Ausgewählte ® Terasil-Farbstoffe für den Polyesteranteil und eine Selektion von ® Cibacron-Farbstoffen für den Baumwollanteil werden einbadig auf das Mischgewebe auffoulardiert bzw. aufgedruckt, getrocknet und durch Trockenhitze fixiert. Mit der Farbstoff-Fixierung findet gleichzeitig eine Gewebefixierung statt.

® *Uvitex ERN konz. P*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer optischer Aufheller für lichtechte, hohe Aufhelleffekte auf Polyester- und anderen Chemiefaserstoffen. Uvitex ERN konz. P besitzt die Weißnuance des bekannten Uvitex ERN konz., liefert jedoch noch höhere und brillantere Maximaleffekte. Uvitex ERN konz. P ist im Ausziehverfahren und nach dem Foulardtherm-Verfahren anwendbar.

® *Uvitex PB hochkonz.*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer, speziell für die Papierindustrie geschaffener optischer Aufheller von bläulicher Nuance und dient besonders zum Aufhellen von oberflächengestrichenen Druck-, Kunstdruck- und Chromopapieren im Streichverfahren. Daneben eignet sich Uvitex PB hochkonz. auch zum Aufhellen von Papieren und Laminaten in der Masse, im Tauch- oder Aufsprühverfahren und in der Size-Preß. Uvitex PB hochkonz. zeichnet sich aus durch hohe Substantivität, hohen Sättigungspunkt und gute Ausgiebigkeit. Die Löslichkeit ist hervorragend und die Verträglichkeit mit den meisten gebräuchlichen Zusatz-, Leim- und Bindemitteln vorzüglich.

® *Uvitex SWN konz.* ist ein hochkonzentriertes optisches Aufhellmittel für den speziellen Einsatz in Fein-, Allround- und Universalwaschmittel, welches Wolle, Naturseide, Polyamid-, Acetat-, Tri-

acetat- und Polyvinylchloridfasern stark aufzuhellen vermag. Besondere Merkmale: hohe Aufhelleffekte auf den verschiedensten Textilien; hervorragende Haltbarkeit in flüssigen Waschmitteln; geringe Beeinflussung des Aufziehvermögens durch Waschaktivsubstanzen; Aspektverbesserung der Waschpulver und Seifenflocken.

® *Cibanondruckbraun F2R Mikroteig*, ist eine leicht rotstichige Braunmarke zum Bedrucken von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen. Der Farbstoff eignet sich für alle Druckverfahren, einschließlich Bunttönen auf substantiven und Naphtholfärbungen sowie Buntreserven unter Anilinschwarz.

Cibanondruckbraun F2R Mikroteig besitzt eine sehr gute Licht- und eine gute bis sehr gute Wasch- und Chlorechtheit. Der Farbstoff ist nicht faserschädigend und dient speziell für Innendekorations- und Allwetterartikel.

Das ® *Citofix-Verfahren* ist ein neuartiges Verfahren zum Bedrucken von Polyvinylchloridgeweben. Nach dem Citofix-Verfahren werden auf PVC tadellose Drucke mit guten Licht-, Naß- und Reibechtheiten erhalten. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der gemeinsamen Verwendung eines abgestimmten Systems von Lösungsmitteln, lösungsmittellöslichen Farbstoffen und einer Spezialverdickung.

Die Lösungsmittel dienen einerseits als wirksame Quellmittel und als Löser für die Farbstoffe. Besonders bewährt hat sich Cyclohexanon bzw. eine Kombination von Cyclohexanon und ® Invalon PC.

Als Farbstoffe kommen ausgewählte ® Orasol-, ® Oracet- und ® Mikrolith-K-Farbstoffe in Frage.

Vorteile des Verfahrens: gute Egalität und Endengleichheit; tadelloser Stand der Konturen und gute Überfälle; gute bis sehr gute Licht-, Naß- und Reibechtheiten; gute Trockenreinigungsechtheit (Perchloräthylen); sehr brillante Töne; lückenlose Farbskala.

® *Nylosan-*, ® *Lanasyn-*, ausgewählte ® *Drimaren-* und ® *Artisilfarbstoffe auf synthetischen Polyamidfasern* (Musterkarte 1466)

Beim heutigen Umfang der Farbstoffsortimente, die dem Färber für die Polyamidfärberei zur Verfügung stehen, gestaltet sich die Aufgabe, die für einen bestimmten Zweck bestgeeigneten Farbstoffe herauszufinden, immer schwieriger. Es gehört daher zum Arbeitsbereich der Applikationsforschung, in der reichhaltigen Palette von Produkten aller Art und Eigenschaften die notwendige, aber arbeitsintensive

Auswahl vorzunehmen. Zweckmäßig scheint es, das Ergebnis dieser Selektionsarbeit durch eine besondere Namengebung bekanntzumachen. Mit der Zusammenfassung ihrer Säure- und Säurealizarinfarbstoffe unter der Bezeichnung Nylosan, Nylosan E, N und F in der neuen Musterkarte 1466 hat die SANDOZ AG, Basel, einen derartigen Weg beschritten.

Im Textteil dieser Karte sind zunächst die einzelnen Gruppen der Nylosanfarbstoffe beschrieben: Nylosan-E-Farbstoffe (E = egalisierend) sind gut migrierende, saure Egalisierungsfarbstoffe, die nach dem ®Lyogen-P-Verfahren egale und streifenfreie Färbungen ergeben. In der Gruppe der Nylosan N (N = neutralziehend) sind Farbstoffe zusammengefaßt, die mit Ammonsulfat und Lyogen P gefärbt werden und ein hervorragendes Aufbauvermögen besitzen. Sie werden daher besonders für kräftige Selbstfarben und Kombinationen empfohlen. Die Nylosan-F-Farbstoffe (F = fast, echt) liefern Färbungen auf Polyamidfasern mit ausgezeichneten Naßecktheiten. Sie dienen vorzugsweise als Selbstfarbstoffe, können aber in der Continuefärberei auch als Kombinationselemente eingesetzt werden.

Als Ergänzung dieser Gruppen sind ausgewählte Drimaren-X- und -Z-Farbstoffe aufgeführt, die, aus saurem Medium gefärbt, ebenfalls sehr naßeckte Färbungen ergeben. Des weiteren werden ausgesuchte Artisilfarbstoffe, insbesondere zur Herstellung hellerer Töne und zum Nuancieren von Säurefärbungen, sowie Lanasynefarbstoffe für Färbungen mit maximalen Licht- und Naßecktheiten empfohlen. Die letzteren eignen sich vor allem zum Färben von Flocke und Kammzug sowie für Artikel aus Polyamidstapelfasern. Für alle diese Sortimente sind in der neuen Musterkarte die Färbverfahren eingehend beschrieben.

Außerdem wird auf verschiedene Spezialfärbverfahren, z.B. für Rilsan⁺, Elasticgewebe aus Polyamidfasern und Wolle oder Zellwolle sowie für Mischungen aus Spandex⁺ und Polyamidfasern, näher eingegangen.

Ein umfangreicher Musterteil vervollständigt die Karte. In ihm sind die zum Färben von Polyamidfasern empfohlenen Farbstoffe in drei Tiefen auf Nylon-Satin illustriert und anhand weiterer Muster ihre Kombinationsmöglichkeiten veranschaulicht. Für jede dieser Färbungen sind die wichtigsten Echtheiten und Eigenschaften aufgeführt.

Die neue Musterkarte wird sicher jedem Färber eine willkommene Unterstützung und Hilfe beim Färben synthetischer Polyamidfasern sein.

® Nylosanblau N-GL

Zum Färben synthetischer Polyamidfasern hat die SANDOZ AG, Basel, einen neuen Farbstoff der Nylosan-N-Reihe (N = neutralziehend), Nylosanblau N-GL, herausgebracht. Der saure Anthrachinonfarbstoff zeichnet sich durch ein gutes Neutralziehvermögen und ein hervorragendes Aufbauvermögen aus. Er wird deshalb insbesondere zum Färben mittlerer bis dunkler Nuancen empfohlen, wofür er sowohl als Selbstfarbstoff wie als Kombinationselement eingesetzt werden kann. Er eignet sich außerdem zum Schönen von Färbungen mit Nylosanmarineblau N-RBL oder N-BL.

Nylosanblau N-GL besitzt sehr gute Licht- und gute Naßecktheiten. Letztere lassen sich, vor allem bei dunklen Tönen, durch eine Nachbehandlung mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein noch verbessern. Der neue Farbstoff kann sowohl bei Kochtemperatur nach dem ®Lyogen-P-Verfahren als auch bei Temperaturen von 120 bis 130°C appliziert werden und vermag materialbedingte Streifigkeiten gut auszugleichen. Er ist außerdem zum Färben von Wolle und Naturseide geeignet, wo, im ersten Fall, seine geringe Kupfer- und Eisenempfindlichkeit sowie seine gute Chrombeständigkeit besondere Vorteile bieten.

® Nylosanorange N-R

Nylosanorange N-R, ein neuer Säurefarbstoff der SANDOZ AG, Basel, zählt zur Gruppe der sehr gut neutralziehenden Farbstoffe für synthetische Polyamidfasern. Wie die übrigen Nylosan-N-Farbstoffe (N = neutralziehend), wird auch das neue Produkt mit Ammonsulfat und – besonders im Falle streifig färbender Polyamidmaterialien – mit ®Lyogen P gefärbt. Dank seinem hervorragenden Aufbauvermögen wird Nylosanorange N-R vor allem für kräftige Selbstfarben sowie für Kombinationen empfohlen. So bieten speziell mittlere bis tiefe Braun- und Khakitöne ein weites Einsatzgebiet für den neuen Farbstoff, wo er neben Nylosanbordeaux N-BL oder -rubin N-5 BL und Nylosanblau N-GL oder N-3 GL* als Kombinationselement eingesetzt werden soll.

⁺ Den Herstellern geschützte Marke.

* Patentrechtlich geschützt.

Färbungen mit Nylosanorange N-R sind gut licht- und sehr gut naßeck, so daß sich eine Nachbehandlung meist erübrigt. Die Färbungen sind weiß ätzbar. Als besondere Einsatzmöglichkeiten sind diejenigen im Hochtemperaturverfahren und auf Fasermischungen zu erwähnen, wo Nylosanorange N-R eine gute Polyester- bzw. Baumwollreserve zeigt.

® Nylosanrot E-G

Mit Nylosanrot E-G stellt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen, gut egalisierenden Säurefarbstoff (E = egalisierend) zum Färben synthetischer Polyamidfasern vor. Er eignet sich vorzüglich als Kombinationselement neben Nylosangelb E-RPL oder E-2 GL und Nylosanblau E-GL* oder E-2 GL zur Herstellung von Beige-, Braun-, Oliv- oder Grautönen. Als besonderer Vorteil solcher Kombinationen darf die stabile Nuance am künstlichen Licht betrachtet werden.

Färbungen mit Nylosanrot E-G besitzen gute Naßecktheiten, die, vor allem in dunklen Tönen, durch eine Nachbehandlung mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein noch verbessert werden können. Die Färbungen sind weiß ätzbar.

Der neue Farbstoff stellt damit eine wertvolle Ergänzung der Nylosan-E-Reihe dar, die sich aus ausgesuchten sauren Egalisierungsfarbstoffen zusammensetzt und, nach dem ®Lyogen-P-Verfahren gefärbt, egale streifenfreie Färbungen ergibt.

Nylosanrot E-G ist für Hochtemperaturfärbungen verwendbar und kann auch auf Wolle und Naturseide eingesetzt werden.

® Nylosanrubin N-5 BL

Mit Nylosanrubin N-5 BL hat die SANDOZ AG, Basel, ihr Sortiment bewährter neutralziehender Säurefarbstoffe zum Färben synthetischer Polyamidfasern durch ein wertvolles Kombinationselement ergänzt. Der neue Farbstoff wird nicht nur für Modetöne in mittlerer bis dunkler Nuance neben Nylosangelb N-3 RL, -orange N-R und Nylosanblau N-GL oder N-3 GL*, sondern auch für kräftige Selbstfarben mit gutem Aufbauvermögen empfohlen. Er dürfte im allgemeinen ein ähnliches Einsatzgebiet finden wie Nylosanbordeaux N-BL.

Die Färbungen, die besonders bei streifig färbender Polyamidware nach dem ®Lyogen-P-Verfahren ausgeführt werden, sind gut licht- und naßeck und weiß ätzbar. Ihre Naßecktheiten können für höchste Echtheitsansprüche bei dunklen Tönen durch eine Nachbehandlung mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein noch verbessert werden. Nylosanrubin N-5 BL besitzt eine gute Polyesterreserve und ist demnach zum Färben entsprechender Fasermischungen verwendbar. Es ist außerdem für das Hochtemperaturfärbverfahren geeignet.

® Nylosanschwarz F-WL

Unter der Bezeichnung «Nylosan F» (F = fast, echt) hat die SANDOZ AG, Basel, ihre bewährten und einige neue Farbstoffe zum Färben synthetischer Polyamidfasern in höchsten Echtheiten zusammengefaßt. Als Ergänzung dieser Reihe wurde nun Nylosanschwarz F-WL, ein farbstarke, wirtschaftliches Schwarz, auf den Markt gebracht. Der neue, schwachsaure ziehende Säurefarbstoff besitzt hervorragende Licht- und Naßecktheiten, so daß die Färbungen nur in wenigen Fällen mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein nachbehandelt werden müssen. Nylosanschwarz F-WL kann sowohl bei Kochtemperatur nach dem ®Lyogen-P-Verfahren als auch bei Temperaturen zwischen 120 und 130°C eingesetzt werden. Er eignet sich außerdem für Färbungen auf gedeckten Jiggern und als Schönungselement neben Metallkomplexfarbstoffen.

® Nylosangelbbraun E-RL

Für die Verwendung auf synthetischen Polyamidfasern brachte die SANDOZ AG, Basel, einen weiteren Nylosanfarbstoff der E-Reihe auf den Markt. Nylosangelbbraun E-RL zeichnet sich im besonderen durch seine sehr gute Lichtechtheit sowie durch seine guten Naßecktheiten in hellen und mittleren Tönen aus. Dunklere Nuancen werden vorteilhaft mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein nachbehandelt. Als weitere Vorteile des neuen Produktes sind zu erwähnen: seine mittlere bis hohe Sättigungsgrenze, die die Herstellung auch dunklerer Nuancen erlaubt; seine Eignung für die Hochtemperaturfärberei bei 120 bis 130°C; seine stabile Abendfarbe sowie seine Eigenschaft, weder andere Farbstoffe zu blockieren noch selbst blockiert zu werden.

Nylosangelbbraun E-RL läßt sich neben geeigneten Direktfarbstoffen auch für Polyamid/Zellwolle-Mischungen einsetzen, wobei seine gute Cellulosefaserreserve besonders günstig ist. Außerdem kann es zum Färben von Polyamid/Wolle-Mischungen nach dem ®Lyogen-P/®Nylotan-R-Verfahren verwendet werden.

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

III. Reaktionsmechanismen – Modifizierung von Polymeren

Über die ionische Polymerisation von Acrolein¹

Von ROLF C. SCHULZ

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz (BRD)

Einleitung

Die technisch wichtigsten und wissenschaftlich am ausführlichsten untersuchten Monomeren enthalten nur eine polymerisationsfähige Gruppe im Molekül, und zwar meist eine C–C-Doppelbindung. Beispiele sind: Äthylen, Propylen, Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester usw. Durch die Wahl der Initiatoren und der Polymerisationsbedingungen können zwar die Molgewichte, Verzweigungen, Endgruppen und die Taktizität der hieraus erhaltenen Polymeren und damit deren physikalische Eigenschaften erheblich variiert werden, aber auf die Struktur der Grundbausteine und die chemische Natur der Makromoleküle haben die Katalysatoren normalerweise keinen Einfluß*.

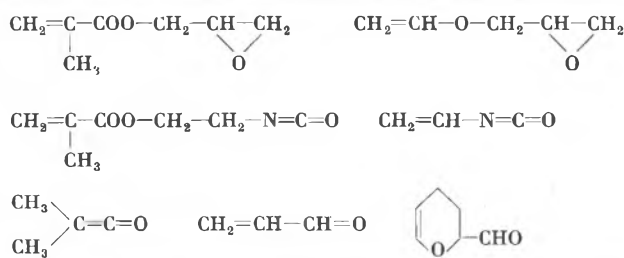
Bei Monomeren mit zwei konjugierten Doppelbindungen bestehen mehrere Möglichkeiten zur Anordnung der Grundbausteine im Makromolekül. Das bekannteste Beispiel hierfür ist Butadien. Tatsächlich gelingt es, durch Auswahl der Versuchsbedingungen die Wachstumsschritte so zu steuern, daß das Monomere entweder ausschließlich in 1,4- oder vorwiegend in 1,2-Stellung polymerisiert. Darüber hinaus kann man in diesem Fall auch

die sterische Anordnung der Grundbausteine (*cis*, *trans*, isotaktisch, syndiotaktisch) regulieren. Befinden sich die beiden Doppelbindungen in isolierter Stellung (wie z. B. im Acrylsäureanhydrid), so können unter Umständen durch intra-intermolekulare Wachstumsschritte zyklisierte Grundbausteine entstehen.

Eine größere Vielfalt von Möglichkeiten zum Aufbau von Makromolekülen ergibt sich aber, wenn man von Monomeren ausgeht, die im gleichen Molekül zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen möglichst unterschiedlicher Reaktivität enthalten. Einige Beispiele für solche Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den obengenannten Monomeren sind bei diesen Verbindungen der Katalysator und die Polymerisationsbedingungen entscheidend für die chemische Struktur der entstehenden Polymeren. Je nach der Art des Initiators können aus ein und demselben Monomeren chemisch ganz verschiedene Polymerisate entstehen

Tabelle 1. Monomere mit zwei verschiedenen polymerisationsfähigen Gruppen



* Ausnahmsweise kann bei einigen Monomeren (z. B. Acrylamid², 3-Methylbuten-1³) mit bestimmten ionischen Katalysatoren während der Wachstumsreaktion eine Wasserstoffwanderung eintreten. Hierdurch entstehen Polymere mit andersartigen Grundbausteinen.

¹ Vorgetragen anlässlich des 3. Symposiums über makromolekulare Stoffe in Zürich am 17. Oktober 1964; 32. Mitteilung über Polymere aus Acrolein; 31. Mitt. *Makromol. Chem.* 76 (1964) 99.

² D. S. BRESLOW, G. E. HULSE und A. S. MATLACK, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3760.

³ J. P. KENNEDY und A. W. LANGER jr., *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 3 (1964) 523–38.

beeinflussen zwar das Molgewicht, nicht aber die chemische Struktur der Polymerisate. In jedem Fall entstehen Polymere mit seitenständigen Aldehydgruppen. Diese liegen zwar nicht in freier Form vor, sondern bilden entweder Aldehydhydrate oder reagieren mit zwei bis drei Nachbargruppen zu zyklischen Hemialdalen (Tetrahydropyranringe)^{23, 24}.

Radikalpolymerisate aus Acrolein sind bei Zimmertemperatur in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzen sich ohne zu schmelzen oberhalb 200°C.

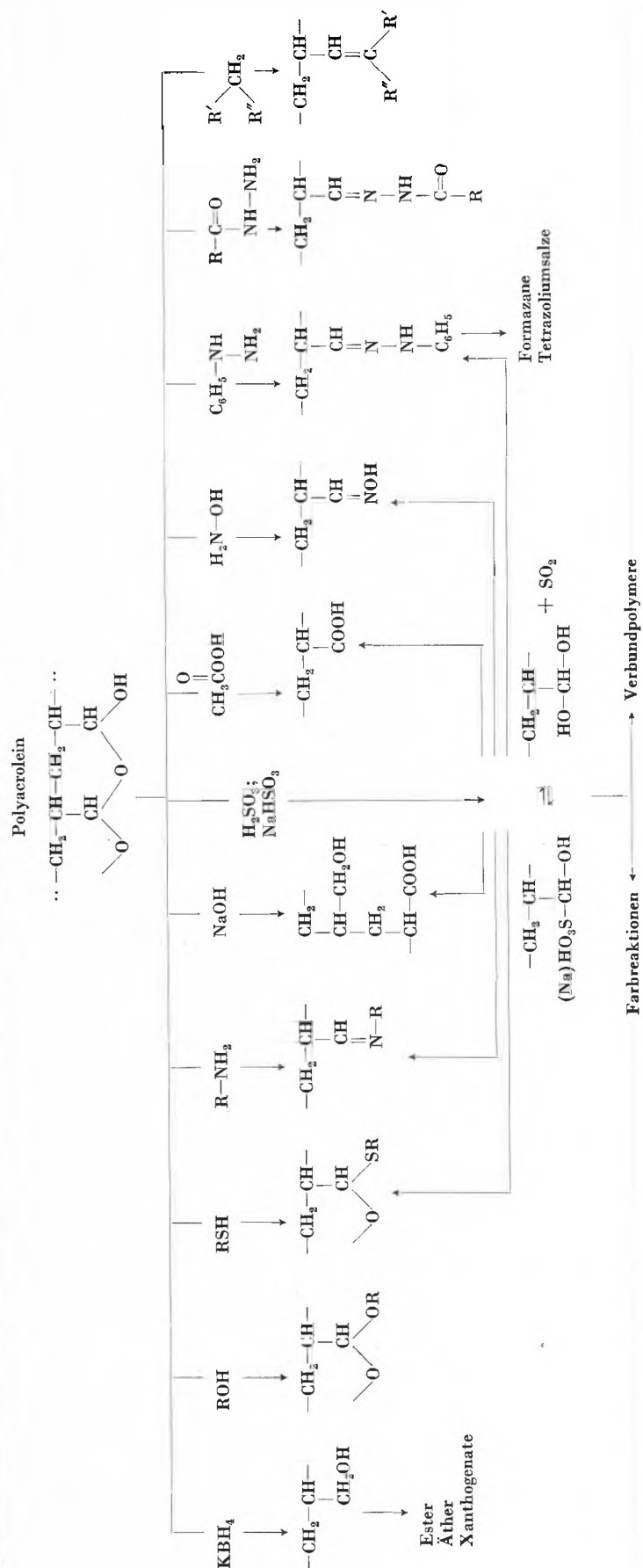
Die Aldehydgruppen dieser Polyacroleine sind zwar maskiert, aber trotzdem sehr reaktionsfähig. Über die mannigfaltigen chemischen Umsetzungen wurde schon mehrfach ausführlich berichtet²⁴. Einige Beispiele für polymere Derivate aus radikalisch hergestellten Polyacroleinen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Kationische Polymerisation

Bekanntlich sind bei ionischen Polymerisationen strengste Anforderungen an die Reinheit der Monomeren und der Lösungsmittel zu stellen. Für die gebräuchlichen Lösungsmittel ebenso wie für viele Monomere sind heute gute Reinigungs- und Trocknungsmethoden bekannt. Acrolein enthält, gleichgültig nach welcher Methode es hergestellt wurde, außer Wasser eine ganze Reihe von Nebenprodukten. Die Reinigung und Trocknung ist wegen der großen Reaktionsfähigkeit und Polymerisationsneigung dieses Monomeren ziemlich schwierig. Für unsere Zwecke verwendeten wir ein Monomeres, das gemäß gaschromatographischer Analyse weniger als $10^{-2}\%$ Verunreinigungen enthält. Alle ionischen Polymerisationen wurden in Ampullen unter Reinstickstoff nach der Injektionstechnik ausgeführt.

Als kationische Initiatoren wurden außer den obengenannten noch Zinkchlorid, Antimontrichlorid, Antimonpentafluorid, Lithium- oder Magne-

Tabelle 4. Übersicht über Umsetzungen mit Polyacrolein, das durch Redox-Polymerisation gewonnen wurde



²³ R. C. SCHULZ und W. KERN, *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 4.

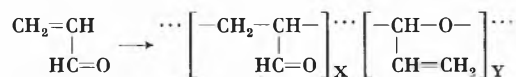
²⁴ R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.* 76 (1964) 357, *Internat. Ed.* 3 (1964) 416.

siumperchlorat und Jod angewandt¹¹. Sie erwiesen sich aber als wenig oder gar nicht aktiv. Da Borfluoridätherat der bei weitem wirksamste Katalysator ist, wurden die meisten Versuche hiermit ausgeführt. Die Polymerisationstemperaturen variierten zwischen +18 und -60 °C. Es zeigte sich ein sehr großer Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die höchsten Umsätze pro Zeiteinheit wurden in Nitrobenzol und Nitromethan erzielt. Außerdem wurden noch aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Chlorkohlenwasserstoffe eingesetzt. Für die Brauchbarkeit eines Lösungsmittels ist aber nicht allein die Dielektrizitätskonstante maßgebend, sondern auch die chemische Struktur; das gilt in besonderem Maße für die ionische Polymerisation von Acrolein wegen seiner stark polarisierten Carbonylgruppe.

Im Gegenwart kleiner Mengen Tetrahydrofuran oder Benzonitril ist keine kationische Polymerisation von Acrolein möglich.

Die mit Borfluoridätherat initiierten Polymerisationen verlaufen – im Gegensatz zu den radikal-induzierten – in homogener Phase. Es entstehen Polymere, die sich durch ihre Löslichkeit und ihre Schmelzbarkeit (Erweichungspunkte je nach Polymerisationsbedingungen 105 bis 120 °C) erheblich von den Radikalpolymerisaten unterscheiden.

Die IR-Spektren dieser Polymeren zeigen die Anwesenheit von Carbonyl- und Vinylgruppen an. Demnach kann die Struktur durch folgende Formel beschrieben werden:



Durch Umsetzung mit Phenylhydrazin erhält man polymere Phenylhydrazone, aus deren Stickstoffgehalt man den Gehalt an Carbonylgruppen berechnen kann. Er liegt zwischen 9 und 15 Mol-%. Die Doppelbindungen können durch quantitative Hydrierung bestimmt werden.

Rein formal sind also die ionischen Acrolein-Polymerisate als Kopolymere zu betrachten, denn die Makromoleküle sind aus zwei verschiedenen Grundbausteinen aufgebaut. Diese sind zwar isomer, aber trotzdem wird durch den unterschiedlichen Einbau des Monomeren die chemische Struktur des Polymeren weitgehend verändert, sowohl bezüglich der Seitengruppen (Aldehyd- und Vinylgruppen) als auch bezüglich der Hauptkette (C-C- und C-O-Bindungen).

Kopolymerisation

Acrolein läßt sich mit vielen Vinyl- und Acrylverbindungen in der üblichen Weise kopolymerisieren. Man kann in wäßrigem²⁵ oder organischem Medium²⁶ mit

²⁵ R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, *Makromol. Chem.* 28 (1958) 197, 29 (1959) 190.

²⁶ R. C. SCHULZ, E. KAISER und W. KERN, *Makromol. Chem.* 58 (1962) 160, 76 (1964) 99.

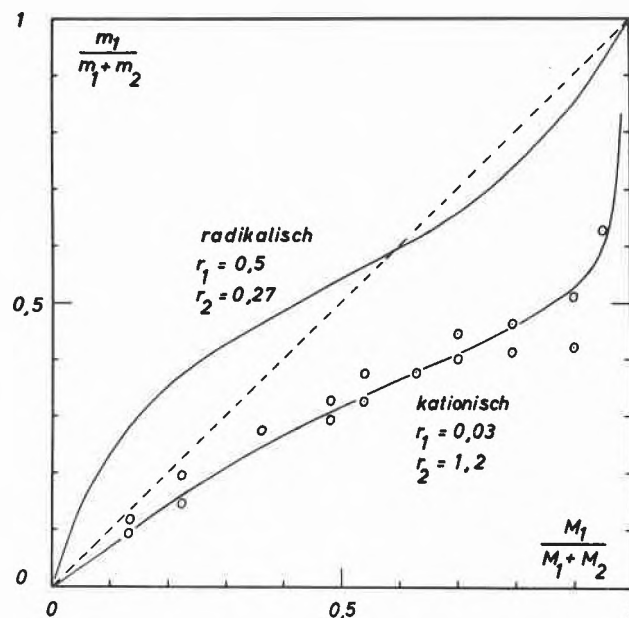


Abb.1. Kopolymerisationsdiagramm für die radikalische und die kationische Kopolymerisation von Styrol (1) mit Acrolein (2)

Redoxsystemen bzw. Azoisobuttersäurenitril arbeiten. Bei unseren Untersuchungen verwendeten wir als Komonomere: Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Acrylamid, Styrol und Methacrolein. Die meisten Kopolymerisate sind ebenso unlöslich wie das radikalisch hergestellte Polyacrolein. Nur die Kopolymeren aus Acrolein und Methacrylnitril sowie aus Acrolein und Methacrolein sind in organischen Lösungsmitteln löslich.

Bezüglich der Kopolymerisationsparameter sowie der Q- und e-Werte verhält sich Acrolein in diesen Fällen wie eine Acrylverbindung. Durch spektroskopische Untersuchungen wurde sichergestellt, daß bei diesen radikalischen Kopolymerisationen Acrolein nur an der Doppelbindung polymerisiert. Ganz andere Verhältnisse ergeben sich bei der kationischen Kopolymerisation¹¹. Als Beispiel hierfür wurde insbesondere das Monomerenpaar Acrolein-Styrol mit Borfluoridätherat als Katalysator studiert. Der Styrolgehalt in den Kopolymerisaten wurde aus den Elementaranalysen sowie aus den UV-Spektren berechnet. Die Bruttozusammensetzung als Funktion der Ausgangsmischung ist in Abb.1 dargestellt. Zum Vergleich wurde die Kurve für die radikal-induzierte Kopolymerisation mit eingezeichnet*. Derartige Unterschiede zwischen radikalisch und ionisch initiierten Kopolymerisationen sind auch bei anderen Monomerenpaaren seit langem bekannt. Wie sich aber aus den IR-Spektren und den chemischen Carbonylgruppenbestimmungen ergibt, enthalten die kationischen Acrolein-Styrol-Kopolymerisate drei verschiedene Grundbausteine, nämlich Styrol, Acrolein als Grundbaustein I und als Grundbaustein III. Da nur zwei Monomere eingesetzt

* Da die radikalischen Acrolein-Styrol-Kopolymerisate unlöslich sind, ist die analytische Bestimmung der Zusammensetzung unsicher. Die angegebenen r_1 - und r_2 -Werte wurden daher aus den genau bekannten Q- und e-Werten berechnet.

Tabelle 5. Beispiele für die anionische Polymerisation von Acrolein

Lösungsmittel	Initiator	Mol-%*	Temperatur °C	Zeit Min.	Ausbeute %
Toluol	<i>n</i> -Butyl-Lithium	1	+20	600	91**
Äther	Natriummethylat	1	-30	240	46**
Acetonitril	Natriummethylat	1	-35	25	48
Tetrahydrofuran	Naphthalin-Natrium	1	-60	240	66
Tetrahydrofuran	Tributylphosphin	0,1	-60	30	62
Dimethylformamid	Triphenylphosphin	0,1	-40	45	24

* Bezogen auf Monomeres.

** Polymeres ist unlöslich.

wurden, kann man zwar rein formal die Parameter r_1 und r_2 für dieses Kopolymerisationssystem berechnen, muß sich aber bewußt sein, daß diese Zahlen nur rechnerische, aber keine kinetische Bedeutung haben. Die Berechnung von relativen Reaktivitäten oder von Q - und e -Werten aus diesen r -Werten ist nicht sinnvoll, da die chemischen Voraussetzungen für die Gültigkeit der üblichen Gleichungen nicht erfüllt sind.

Entsprechend dem andersartigen chemischen Aufbau unterscheiden sich die kationischen von den radikalischen Acrolein-Styrol-Kopolymerisaten sehr weitgehend, unabhängig von der Bruttozusammensetzung. Die kationischen Kopolymerisate sind z.B. in organischen Lösungsmitteln löslich.

Anionische Polymerisation

Außer den oben unter c) genannten Initiatoren wurden noch sehr viele andere Verbindungen auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Polymerisation von Acrolein untersucht. Die Versuchstechnik war ganz ähnlich wie bei der kationischen Polymerisation. Auch hier wurden außer den Katalysatoren die Lösungsmittel und die Temperaturen variiert, um den Einfluß dieser Parameter auf die Struktur der Polymerisate zu studieren. Einige Beispiele für typische Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Um eventuelle Zusammenhänge zwischen der Struktur der Katalysatoren und ihrer Wirksamkeit zu erkennen, wurden bei Aminen und Phosphinen die Substituenten variiert²⁷. Während Ammoniak, Triäthylamin und Piperidin brauchbare Katalysatoren sind, ist Tribenzylamin, Triphenylamin, ebenso wie Triphenylarsin, unwirksam. Für die Phosphine ergibt sich, nach fallender Wirksamkeit geordnet, folgende Reihe: Tripropyl- > Tributyl- > Diphenylmethyl- > Triphenylphosphin. Es zeigt sich hierbei, daß für die katalytische Aktivität der Phosphine offensichtlich nicht allein das Dipolmoment (als Ausdruck der Polarität) maßgebend ist, sondern auch die Raumerfüllung eine wesentliche Rolle spielt. Die Phosphinoxyde sind ebenso wie die Aminoxyde vollkommen unwirksam; das dürfte jedoch mit der andersartigen Elektronenstruktur dieser Verbindungen zusammenhängen.

Bei den durch Phosphine ausgelösten Polymerisationen ergibt sich die Frage nach dem Startschritt. Es ist bekannt, daß Phosphine sich sowohl an C-C-Doppelbindungen als auch an Carbonylgruppen addieren; Angaben über die Reaktion mit α,β -ungesättigten Aldehyden liegen aber nicht vor. Entsprechend der Elektronenverteilung im Acrolein ist bei der Umsetzung mit z.B. Triphenylphosphin mit folgenden Reaktionen zu rechnen:

Tabelle 6

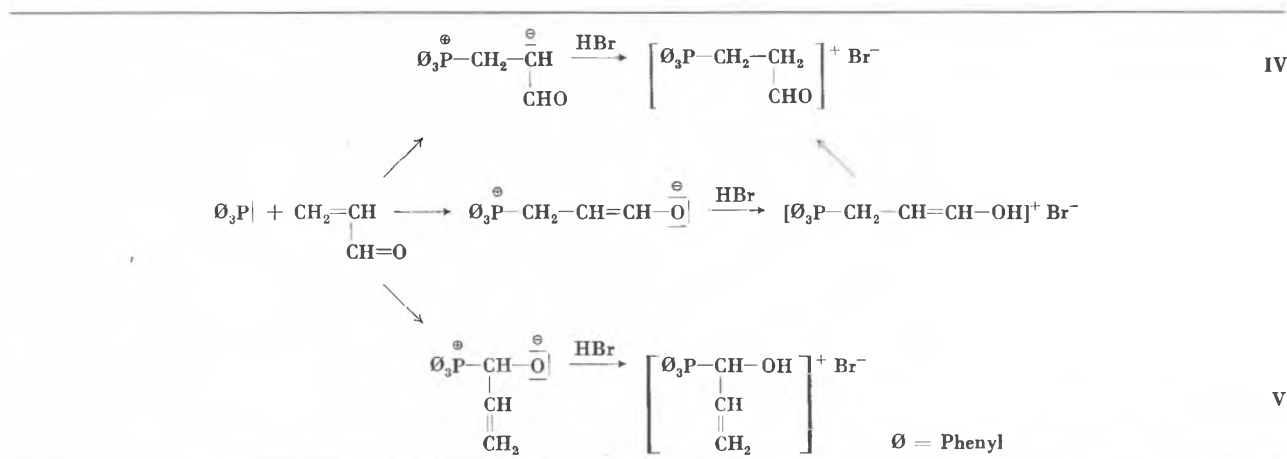
²⁷ G. WEGNER, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1964.

Tabelle 7. Eigenschaften von Polyacroleinen

Polymerisationsauslösung radikalisch	anionisch
unlöslich in organischen Lösungsmitteln	löslich in vielen organischen Lösungsmitteln
löslich in H_2SO_3	unlöslich in H_2SO_3
unschmelzbar	Schmelzbereiche zwischen 90° und 140°C
nicht autoxydierbar	autoxydierbar
Aldehydgruppengehalt 80 bis 90 % (durch Phenylhydrazonbildung)	~ 5 %
Doppelbindungsgehalt ~ 4 % (durch Hydrierung)	70–80 %

Die primär entstehenden Phosphoniumbetaine können durch Zugabe von Bromwasserstoff in die Phosphoniumbromide überführt werden. Bei Addition des Phosphins an die Vinylgruppe entsteht dasselbe Endprodukt (IV) wie bei der Addition in 1,4-Stellung. Beim nucleophilen Angriff des Phosphins am C-Atom der Carbonylgruppe erhielte man das ungesättigte Phosphoniumbromid V. Tatsächlich entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine auf 0°C gekühlte Mischung äquimolarer Mengen Acrolein und Triphenylphosphin eine Substanz, deren Analyse- und IR-Spektrum eindeutig auf V schließen läßt. Demnach besteht der Startschritt bei der durch Phosphine initiierten Acroleinpolymerisation in einer Addition an der Carbonylgruppe²⁷.

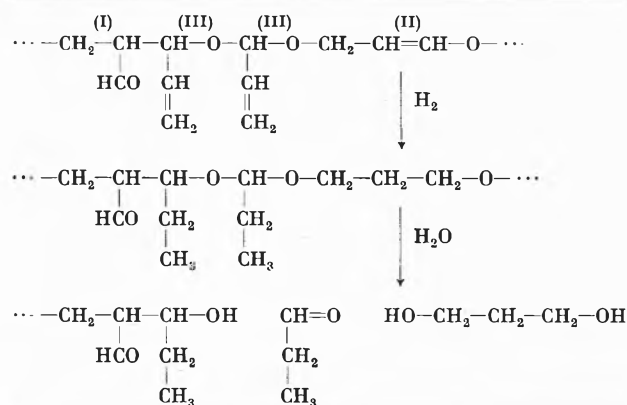
Hiermit sind aber über die anschließenden Wachstumsschritte noch keine Aussagen möglich. Diese ergeben sich erst aus einer Strukturaufklärung der Polymeren. Die Eigenschaften der anionischen Polymerisate, wie z.B. Löslichkeit und Erweichungspunkt, hängen innerhalb gewisser Grenzen von den Herstellungsbedingungen ab. Insgesamt sind sie den kationischen sehr ähnlich, unterscheiden sich aber weitgehend von den radikalischen Polymerisaten. Folgende Gegenüberstellung (Tabelle 7) soll das veranschaulichen.

Die IR-Spektren der anionischen Polymerisate sind denen der kationischen ebenfalls sehr ähnlich. Die durch Hydrierung bestimmbaren Gehalte an Doppelbindungen sind aber im allgemeinen viel höher und können über 80 Mol-% betragen.

Es war nun die Frage zu klären, ob in diesen Polymeren außer den Grundbausteinen I und III auch nachweisbare Mengen II enthalten sind. Zu diesem Zweck wurden die Polyacroleine nach der katalytischen Hydrierung einer sauren Hydrolyse unterworfen¹².

Aus dem Grundbaustein II müßte hierbei Propandiol-1,3 entstehen, aus dem Grundbaustein III aber Propionaldehyd. Tatsächlich wurde im Hydrolysat nur Propionaldehyd gefunden. Die Menge entsprach aller-

Tabelle 8



dings nicht derjenigen, die man aus der Wasserstoffaufnahme berechnen kann. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß diejenigen Grundbausteine III, die einem Grundbaustein I benachbart sind, sich zwar hydrieren lassen, aber nicht hydrolytisch abspaltbar sind.

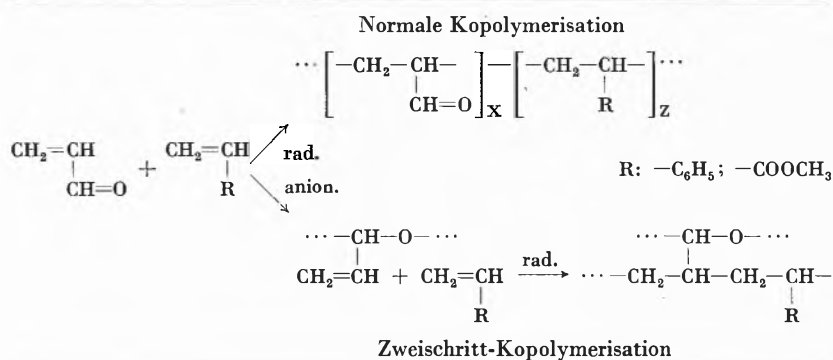
Das Verhältnis von Carbonyl- zu Vinylgruppen läßt sich durch die Wahl der Katalysatoren und der Polymerisationstemperatur beeinflussen; dementsprechend ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften mit den Herstellungsbedingungen.

Zweischritt-Kopolymerisation

Die seitenständigen Vinylgruppen der anionisch hergestellten Polyacroleine sind noch polymerisationsfähig. Man kann diese ungesättigten Polymeren in einer Vinylverbindung, wie z.B. Styrol, lösen und nach Zusatz von Peroxyden oder Azoverbindungen Pfropfkopolymere oder räumliche Netzkopolymere erhalten.

Hieraus ergibt sich eine neue Methode zur Herstellung von Kopolymeren, die wir als «Zweischritt-Kopolymerisation» bezeichnet haben²⁸. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in Tabelle 9 gezeigt. Eine normale Kopolymerisation besteht darin, daß einem Gemisch aus verschiedenen Monomeren nur ein Katalysator zugesetzt wird;

Tabelle 9



²⁸ R. C. SCHULZ und W. PASSMANN, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 198.

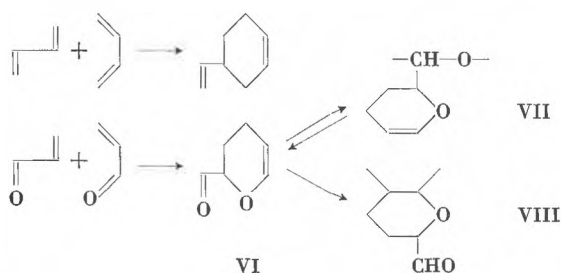
dieser bewirkt, daß sich alle anwesenden Monomeren gleichzeitig an der Wachstumsreaktion beteiligen, und zwar nach Maßgabe der jeweiligen Reaktivitäten. Bei der Zweischnitt-Kopolymerisation wird dem Gemisch aus z.B. Acrolein und Styrol zunächst ein Katalysator zugefügt, der nur Acrolein polymerisiert. Hierfür geeignet sind Alkalialkoholate. Es entsteht ein Polyacrolein, das eine gewisse Menge Vinylgruppen enthält, aber keine Styrolgrundbausteine. Das Styrol ist bei diesem ersten Reaktionsschritt nur Lösungsmittel für das ungesättigte Polyacrolein. Nachdem die anionische Polymerisation durch Zugabe einer Säure abgestoppt wurde, fügt man einen Radikal-Donator zu; dabei tritt Kopolymerisation zwischen den Vinylgruppen des Polyacroleins und dem Styrol ein. Es entstehen harte, klare Formkörper.

Die Zweischnitt-Kopolymerisation unterscheidet sich von der Härtung ungesättigter Polyester dadurch, daß 1. beide Reaktionsschritte Polymerisationsreaktionen sind (nämlich eine anionische und eine radikalische) und 2. das zur Härtung erforderliche Monomere (im genannten Beispiel Styrol) im Reaktionsgemisch von Anfang an enthalten ist.

Das geschilderte Verfahren ist auch auf andere Monomerenpaare übertragbar²⁹. Das eine Monomere muß aber zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten.

Formyldihydropyran

Eine weitere Möglichkeit, um aus Acrolein Polymere herzustellen, ergibt sich aus dessen Fähigkeit zur Bildung von Dien-Addukten. ALDER und RÜDEN³⁰ fanden, daß sich zwei Moleküle Acrolein zu 2-Formyldihydropyran (VI) dimerisieren.



Dabei fungiert ein Molekül als Dien, ein anderes als Philodien. Diese Reaktion steht in vollkommener Analogie zur Bildung von 1-Vinylcyclohexen-(3) aus zwei Molekülen Butadien. Die eingangs angedeutete Betrachtung des Acroleins als 1,3-Dien erscheint hiernach durchaus gerechtfertigt. In der Literatur sind zahlreiche weitere Diensynthesen mit Acrolein beschrieben⁸.

Formyldihydropyran enthält wiederum eine polymerisierbare C-C-Doppelbindung und eine Aldehydgruppe.

Es ist schon lange bekannt, daß diese Verbindung bei der Aufbewahrung in ein festes, klebriges Harz übergeht. Aus den IR-Spektren ergibt sich eindeutig, daß es sich hierbei fast ausschließlich um eine Polymerisation an der Carbonylbindung handelt (VII)^{31,32}. Dementsprechend ist dieses Polymere auch thermolabil und spaltet beim Erwärmen annähernd quantitativ in Formyldihydropyran zurück.

Wie OHSE und CHERDRON³³ fanden, erhält man mit Diäthylaluminiumchlorid als Katalysator sehr hochmolekulare Polymere, die nur einen geringen Gehalt an Carbonylgruppen besitzen. Demnach liegt auch hier eine Aldehydpolymerisation vor. Da diese Polymerisate aber thermisch stabil sind, muß man annehmen, daß keine freien OH-Endgruppen vorliegen. Möglicherweise enthalten die Makromoleküle auch einige Grundbausteine, die durch Vinylpolymerisation entstanden sind.

Unter der Einwirkung starker kationischer Initiatoren polymerisiert Formyldihydropyran wie ein Vinyläther (VIII)³². Die seitenständigen Aldehydgruppen können ähnlich wie beim Polyacrolein chemisch abgewandelt werden. Da sie aber nicht maskiert sind, neigen sie zu unerwünschten Nebenreaktionen, die leicht zur Vernetzung führen. Um diese Störungen zu vermeiden, haben wir uns daher zunächst dem unsubstituierten Dihydropyran zugewandt³⁴.

Die vorstehenden Ausführungen sollten zeigen, daß es möglich ist, aus Acrolein je nach Wahl der Katalysatoren und Versuchsbedingungen chemisch und physikalisch ganz verschiedene Polymere zu erhalten. Diese können sogar nachträglich noch in verschiedener Weise abgewandelt werden, da sie sehr reaktionsfähige Gruppen (Vinyl- oder Aldehydgruppen) enthalten. Die geschilderten Mannigfaltigkeiten beruhen darauf, daß das monomere Acrolein im Gegensatz zu den meisten anderen Monomeren zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen enthält, zudem noch in besonders günstiger Lage zueinander.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Acrolein auch zu Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen eingesetzt werden kann^{35,36}.

Danksagung

Die vorgetragenen Untersuchungen wurden gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. W. KERN, Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz, geleitet. Unseren Mitarbeitern möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Unser Dank gilt ebenso der Firma Degussa, Frankfurt am Main, für großzügige finanzielle Förderung.

²⁹ R. C. SCHULZ und R. STENNER, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 202.

³⁰ K. ALDER und E. RÜDEN, *Chem. Ber.* 74 (1941) 920.

³¹ Unveröffentlichte Versuche gemeinsam mit K. MEYERSEN, Mainz 1961.

³² S. POTNIS, K. SHOHARA, R. C. SCHULZ und W. KERN, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 78.

³³ H. OHSE, H. CHERDRON und F. KORTE, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 147.

³⁴ K. KAMIO, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1963.

³⁵ H. SCHULZ und H. WAGNER, *Angew. Chem.* 62 (1950) 105.

³⁶ F. BROWN et al., *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 182.

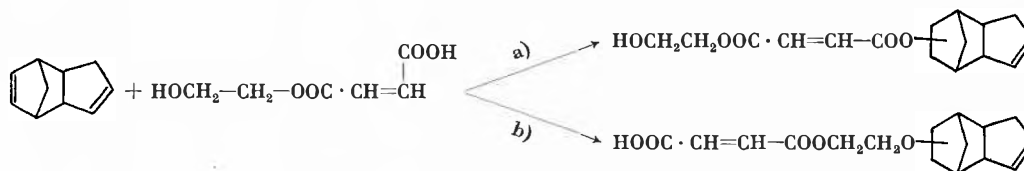
Struktur und Eigenschaften von Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern*

Von ROLF ZIMMERMANN und F. REINERS

Chemische Werke Albert AG, Wiesbaden-Biebrich (BRD)

Der Einbau von Dicyclopentadien oder Endomethylen-tetrahydrophthalsäure in ungesättigte Polyester ist bekannt¹ und wird in einer Reihe von Patenten geschützt²⁻⁴. Obwohl die Entwicklung dieser einzelnen Verfahren schon einige Jahre zurückliegt, wurde in der Fachliteratur bisher keine Arbeit veröffentlicht, in der Aufbau und Eigenschaften dieser Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyester analysiert und mit denen herkömmlicher Polyester verglichen werden. Wir führten eine solche analytische Untersuchung durch und konnten zeigen, daß für die Zusammensetzung der Harze und ihre technologischen Eigenschaften zwei Faktoren, nämlich der Zeitpunkt des Dicyclopentadien-Einbaus in den Polyester und die Art der Temperaturführung während der Kondensation von Bedeutung sind⁵.

Obwohl zu erwarten war, daß der Einbau von Dicyclopentadien in ungesättigte Polyester im allgemeinen durch Spaltung in Cyclopentadien und anschließende Diensynthese mit Maleinsäurederivaten eintritt, fanden wir neben dieser Umsetzung zwei weitere Reaktionen, durch die der Dicyclopentadien-Einbau erfolgen kann: Bei der Kondensation der Ausgangsprodukte eines ungesättigten Polyesters, der beispielsweise aus Maleinsäureanhydrid, Äthylenglykol und Dicyclopentadien aufgebaut werden soll, entsteht zunächst aus Maleinsäureanhydrid und Äthylenglykol ein Halbesther. Dieser Maleinsäureäthylenglykolhalbesther kann bei höheren Temperaturen mit Dicyclopentadien reagieren, indem entweder die Carboxylgruppe (Weg a) oder die Hydroxylgruppe (Weg b) an die Doppelbindung des Bicycloheptenringes addiert wird. Bei dieser Reaktion wird unter Endo-exo-Umlagerung⁶ eine neue Ester- bzw. Ätherbindung gebildet:



Im Laufe der weiteren Kondensation werden diese Substanzen an ihren reaktionsfähigen Endgruppen weiter umgesetzt, so daß sie im Polyester als echte Bestandteile der Ketten vorliegen. In welchem Maße die Reaktionen a) und b) während der Polykondensation neben der Diensynthese eintreten, wird im folgenden an drei Beispielen erläutert.

Wir stellten aus jeweils gleichen Mengen an Ausgangsprodukten, z.B. 4 Mol Maleinsäureanhydrid, 4 Mol Äthylenglykol und 1,5 Mol Dicyclopentadien, durch unterschiedliche Kondensationsbedingungen die folgenden drei verschiedenen Harztypen her:

1. Harztyp «180»*: Alle Harzkomponenten wurden zu Beginn der Umsetzung vereinigt und das Harz unter den für Polyester üblichen Kondensationstemperaturen von 180 bis 190°C hergestellt.
2. Harztyp «120»: Hier vermischte man gleichfalls alle Bestandteile zu Beginn der Umsetzung, hielt die Temperatur jedoch zunächst bei 120 bis 130°C und steigerte sie erst nach dem vollständigen Einbau des Dicyclopentadiens bis zum Ende der Reaktion auf 180 bis 190°C.
3. Harztyp «110»: Zunächst wurde bei etwa 110°C Maleinsäureanhydrid mit Äthylenglykol zum Halbesther umgesetzt, das Dicyclopentadien nach Beendigung dieser Reaktion zugegeben und die Kondensationstemperatur langsam auf 180 bis 190°C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde bis zum Ende der Umsetzung kondensiert.

Gemessen an der Dauer der nach Zugabe des Dicyclopentadiens erfolgenden weiteren Kondensation ist der Harztyp «180» der größten Wärmebelastung ausgesetzt.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ E. MÜLLER in HOUBEN-WEYL, *Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band 14/2, S. 32, Verlag Thieme, Stuttgart 1963. S. I. OMELGENKO, M. N. PRIZ u. a. (russisch), Referat: *Literatur-Schnelldienst des Deutschen Kunststoffinstituts Darmstadt* 1964, (Heft 1) 31.

² DBP 1 007 059, United States Rubber Co., Erfinder: W. CUMMINGS und M. BOTWICK; *Chem. Abstr.* 53 (1959) 23 074.

* Die Typenbezeichnung ist so gewählt, daß jeweils die Temperatur des ersten Reaktionsschrittes angegeben wird. Dadurch wird eine schnelle Übersicht über die bei jedem Typ benutzte charakteristische Kondensationstemperatur erreicht.

³ USP 2 671 070, United States Rubber Co., Erfinder: R. L. KNAPP. *Chem. Abstr.* 48 (1954) 6161.

⁴ Franz. Pat. 1 317 444, Chemische Werke Albert, Erfinder R. ZIMMERMANN.

⁵ R. ZIMMERMANN und F. REINERS, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 88 (1964) 670.

⁶ P. D. BARTLETT und A. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 6.

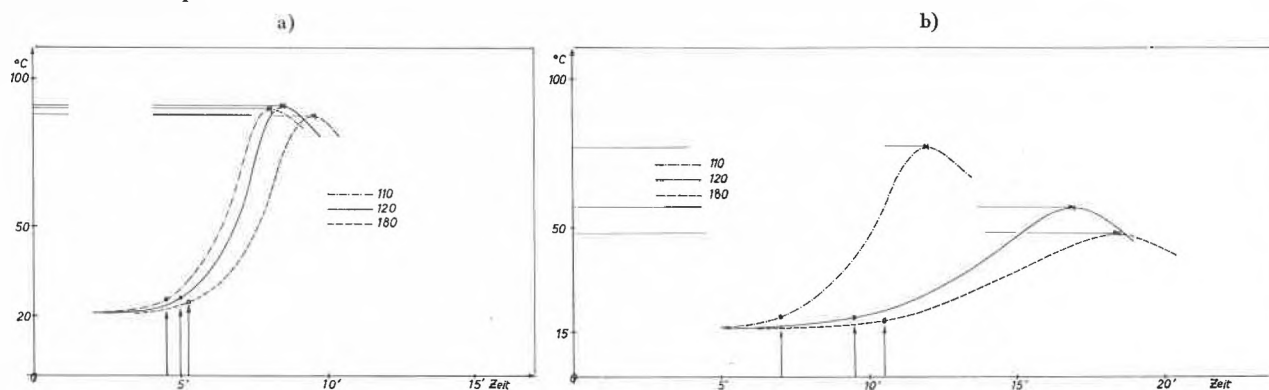


Abb. 1. Reaktivitätskurven der Harze «110», «120» und «180» bei der Anpolymerisation von 30% Styrol. Katalysierung: 1% Benzoylperoxyd + 0,15% N,N-Dimethyl-p-toluidin, Temperatur des umgebenden Wasserbades: a) 20°C, b) 15°C

Diese Belastung ist für Typ «120» wesentlich geringer und erreicht ihr Minimum bei Harz «110». Wie die gemessenen Farbzahlen zeigen, tritt mit zunehmender Wärmebelastung während der Kondensation eine deutliche Verfärbung der Harze ein:

Harztyp	Farbzahl
«110»	2
«120»	4
«180»	11

Eine weitere typische Verhaltensweise ist die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Polyester bei der Anpolymerisation von Styrol. Die Temperatur-Zeit-Diagramme der Abb. 1 zeigen dieses unterschiedliche Verhalten der drei Harze, das besonders bei niedrigen Anspringtemperaturen (Kurve b) deutlich zum Ausdruck kommt.

Der Vergleich der einzelnen Kurven zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen der ungesättigten Polyester und ihrer Reaktivität besteht. Die verschieden hohe Reaktivität der Harze ist auf die unterschiedliche Anzahl von polymerisierbaren Doppelbindungen zurückzuführen, die ihrerseits wieder von den jeweils angewandten Reaktionsbedingungen abhängt. Damit ist gezeigt, daß die Doppelbindungen des eingesetzten Maleinsäureanhydrids bei unterschiedlicher Temperaturführung und verschiedener zeitlicher Dicyclopentadien-Zugabe in verschieden starkem Maße mit Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien zu Endomethylen-tetrahydrophthalsäure-derivaten reagieren. – Diese Folgerung wird durch die Analyse der Polyester bestätigt, wie aus den quantitativen Einzelbestimmungen ihrer sauren und alkoholischen Bestandteile hervorgeht.

Die Analyse von Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern

Zur Ausführung der Analyse wurden die Harze durch Kochen mit 25-prozentiger methanolischer Kalilauge verseift, das Methanol langsam addestilliert und durch allmähliche Zugabe von Wasser ersetzt. In dieser Hydro-

lysatlösung wurden die einzelnen Komponenten wie folgt bestimmt:

a) Bestimmung der sauren Bestandteile

Vor der quantitativen Bestimmung der einzelnen Dicarbonsäuren war wichtig, zu wissen, welche Säuren im Polyesterhydrolysat anwesend sein können. Das sind auf Grund der Vorgänge während der Polyesterherstellung und -verseifung in erster Linie Maleinsäure und Fumarsäure, wobei letztere aus Maleinsäure oder deren Derivaten durch Isomerisierung entstanden ist. Ferner sind beträchtliche Mengen Endomethylen-tetrahydrophthalsäure vorhanden, und es muß schließlich mit dem Vorliegen von Äpfelsäure und Alkoxybernsteinsäuren gerechnet werden, denn beide können bei der Verseifung von Polymaleinaten mit alkoholischen Laugen als Nebenprodukte auftreten⁷.

Wegen der verhältnismäßig großen Zahl dieser Säuren im Polyesterhydrolysat, die möglicherweise Störungen bei den quantitativen Einzelbestimmungen hervorrufen könnten, erschien es uns nicht zweckmäßig, Malein-, Fumar- und Endomethylen-tetrahydrophthalsäure als wichtigste Säuren des Hydrolysates nebeneinander ohne vorhergehende Trennung in die Einzelkomponenten zu bestimmen. Wir trennten daher das Säuregemisch und wählten als Trennmethode die Austauschchromatographie, die sich anderen Methoden – insbesondere der fraktionierten Kristallisation – als weitaus überlegen erwies.

Zur Trennung der Säuren wurde wie folgt verfahren: 40 cm³ der wäßrigen Hydrolysatlösung wurden zunächst an einer mit 100 cm³ des sauren Ionenaustauschers Lewatit S100 beschickten Chromatographiesäule von Alkaliionen befreit und nach vollständiger Elution der sauren Komponenten auf ein Volumen von etwa 150 cm³ eingengt. Anschließend wurde die so erhaltene Lösung auf eine zweite Säule gegeben, die 150 cm³ des basischen Ionenaustauschers Dowex 1 × 8 enthielt. Das Austauschharz war vorher durch Waschen mit Natriumformiatlösung in seine Formiatform übergeführt worden.

⁷ P. FIJOLKA, I. LENZ und F. RUNGE, *Makromol. Chem.* 26 (1958) 61; P. FIJOLKA, R. KAYLER und I. LENZ, *Kunststoffe* 49 (1959) 222; I. ARENDT und H. J. SCHENCK, *Kunststoffe* 49 (1959) 321.

Nach dem Einziehen der wäßrigen Lösung in die Austauschersäule wurde nach der von H. BUSCH, R. B. HULBERT und V. R. POTTER⁸ für die Trennung von mehrwertigen Carbonsäuren beschriebenen Methode in der Weise mit Ameisensäure eluiert, daß deren Konzentration mit fortschreitender Chromatographie allmählich von 1-n auf 12-n gesteigert wurde. Das Eluat wurde fraktioniert in Form von 250 Fraktionen zu je 5 cm³ in gewogenen Reagenzgläsern aufgefangen, die einzelnen Fraktionen im Ölpumpenvakuum bei etwa 50°C zur Trockne gedampft und die Menge der jeweils eluierten Säure durch erneute Wägung des betreffenden Reagenzglases bestimmt.

Abb. 2 zeigt die Verteilung der Dicarbonsäuren auf die einzelnen Fraktionen:

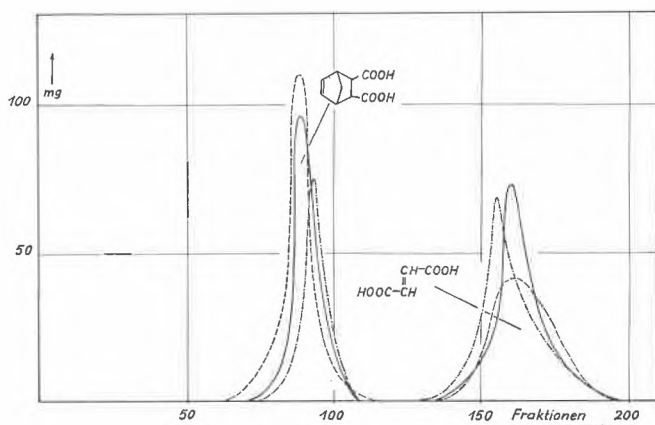


Abb. 2. Trennung der Dicarbonsäuren des Polyesterhydrolysates durch Austauschchromatographie an Dowex 1 x 8 (Harztypen: --- «180», — «120», - · - · - «110»)

Wie die Abbildung erkennen läßt, sind überraschenderweise nur zwei Dicarbonsäuren vorhanden, die aus den Fraktionen 60 bis 110 und 140 bis 195 isoliert wurden. Die Säuren wurden durch Bestimmung ihrer Schmelzpunkte und auf Grund ihrer R_f -Werte im Dünnschichtchromatogramm charakterisiert; sie erwiesen sich als Endomethylen-tetrahydrophthalsäure und Fumarsäure. Die dünnschichtchromatographische Identifizierung der Säuren erfolgte an 250 μ dicken Schichten von Kieselgel G im Laufmittel Äthanol-25prozentiges Ammoniak-Wasser (80:4:16)⁹, das man zur Erzielung scharfer Fleckenränder mit 1% festem Ammoniumcarbonat gepuffert hatte. Die Säuren wurden nach Besprühen mit Anilin-Glucose-Reagenz durch halbstündiges Entwickeln im Trockenschrank bei 100°C sichtbar gemacht und erschienen als braune Flecken mit folgenden R_f -Werten:

Endomethylen-tetrahydrophthalsäure 0,23

Fumarsäure 0,73

(Maleinsäure hat den R_f -Wert 0,36, vgl. Abb. 3).

⁸ H. BUSCH, R. B. HULBERT und V. R. POTTER, *J. Biol. Chem.* 196 (1952) 717.

⁹ K. RANERATH, *Dünnschichtchromatographie*, S. 213 f., Verlag Chemie, Weinheim 1962.

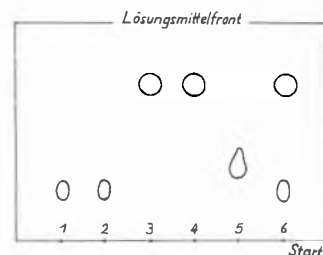


Abb. 3. Dünnschichtchromatographie von Dicarbonsäuren an Kieselgel G (1: Endomethylen-tetrahydrophthalsäure; 2: Polyesterhydrolysat, Fraktionen 60 bis 110; 3: Fumarsäure; 4: Polyesterhydrolysat, Fraktionen 140 bis 195; 5: Maleinsäure; 6: Säuregemisch des Polyesterhydrolysates vor der Trennung durch Austauschchromatographie)

Die Gesamt mengen an Fumarsäure und Endomethylen-tetrahydrophthalsäure in den Hydrolysaten der Harze «110», «120» und «180» wurden durch Auswertung der bei der Austauschchromatographie erhaltenen Einzel-fraktionen ermittelt. Es wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Tabelle 1. Dicarbonsäuren des Polyesterhydrolysates

Harztyp	Endomethylen-tetrahydrophthalsäure	Fumarsäure
«110»	38%	62%
«120»	46,5%	53,5%
«180»	52,5%	47,5%

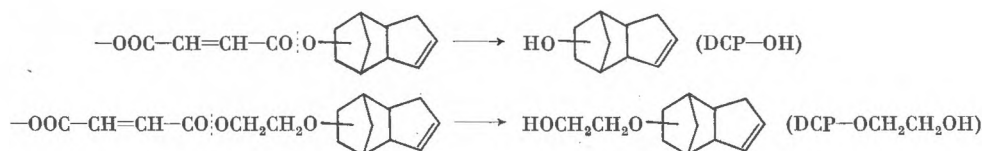
Die Bestimmung und Identifizierung der Dicarbonsäuren zeigt, daß im Polyesterhydrolysat keine Maleinsäure mehr vorhanden ist. Damit ist bewiesen, daß die durch Diensynthese nicht verbrauchte Maleinsäure während der Polykondensation oder der anschließenden Hydrolyse quantitativ in Fumarsäure umgelagert worden ist. Ob diese Umlagerung während der Kondensation oder der Hydrolyse eintritt, kann anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Isomerisierung zum größten Teil bereits während der Polykondensation erfolgt, denn nach Untersuchungen von L. TURUNEN¹⁰ tritt sie besonders schnell ein, wenn Halbesther der Maleinsäure vorliegen. Wie andere Autoren¹¹ zeigten, ist diese Umlagerung abhängig von der Art des verwendeten Glykols und wird durch die Anwesenheit von Phthalsäureanhydrid oder anderen Phthalsäurederivaten stark beschleunigt. Da in den hier untersuchten Polyestern Endomethylen-tetrahydrophthalsäure vorhanden ist, kann man auf eine ähnlich beschleunigende Wirkung dieser Säure schließen.

¹⁰ L. TURUNEN, *Ind. Eng. Chem.* 1962, 40.

¹¹ I. VANCsÓ-SZMERCSÁNYI, K. MAROS-GREGER und E. MAKAYBÖDI, *J. Polymer Sci.* 53 (1961) 241. — L. G. CURTIS, D. L. EDWARDS, R. M. SIMONS, P. J. TRENT und P. T. VON BRAMER, 19th Technical and Management Conference der Reinforced Plastic Division der SPI in Chicago (USA), Februar 1964, Referat: *Kunststoff-Rdsch.* 11 (1964) 509.

b) Bestimmung der alkoholischen Bestandteile

Bei der Verseifung der Dicyclopentadien-modifizierten Polyester werden die Addukte aus Maleinsäureäthylenglykol-halbesther und Dicyclopentadien (vgl. S. 150) an ihren hydrolysierbaren Bindungen gespalten und in alkoholische Verbindungen übergeführt:



Diese Alkohole, Dihydro-exo-dicyclopentadienol (im folgenden kurz als DCP-OH bezeichnet) und Äthylenglykol-mono-(dihydro-exo-dicyclopentadienyl)-äther (DCP-OCH₂CH₂OH), sind bekannt und können durch säurekatalysierte Anlagerung von Wasser¹² bzw. Äthylenglykol¹³ an Dicyclopentadien dargestellt werden.

Die Bestimmung dieser Alkohole in dem Polyesterhydrolysat erfolgte nach folgender Methode: Die alkalische, vom Methanol restlos befreite Lösung wurde erschöpfend mit Chloroform ausgezogen, die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die verbleibende wäßrige Lösung auf ein Volumen von einem Liter verdünnt. Aus der Chloroformphase verdampfte man das Lösungsmittel, destillierte den Rückstand im Vakuum einer Ölpumpe (0,2 mm Hg) und bestimmte die Hydroxylzahl des Destillates. Aus den gefundenen Hydroxylzahlen errechnet sich die folgende Zusammensetzung des Destillates:

Tabelle 2. Alkoholische Bestandteile des Polyesterhydrolysates

Harztyp	OH-Zahl	Zusammensetzung des Destillates (in %)	
		DCP-OH	DCP-OCH ₂ CH ₂ OH
«110»	296	10	90
«120»	307	22	78
«180»	312	28	72

Die genaue Identifizierung der beiden Alkohole erfolgte durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G im Laufmittelsystem Chloroform-Essigester (9:1). Es wurde an 250 μ dicken Schichten in einer Kammer ohne Übersättigung chromatographiert (Laufzeit etwa 30 Minuten), nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur mit Vanillin-Perchlorsäure-Reagenz besprüht und durch

halbstündiges Erhitzen auf 80 bis 100°C im Trockenschrank entwickelt. Die beiden Alkohole bilden dunkelblaue Flecken auf schwach grauem Untergrund,

$$\begin{aligned} R_f\text{-Werte: DCP-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} & 0,30 \\ \text{DCP-OH} & 0,44 \text{ (s. Abb. 4)} \end{aligned}$$

Wie die Chromatogramme zeigen, trat neben den Flecken der beiden Alkohole DCP-OH und DCP-OCH₂CH₂OH bei allen alkoholischen Dicyclopentadienderivaten (auch bei den synthetisch dargestellten Substanzen) der schwächer blaue Fleck einer weiteren Verbindung mit dem R_f -Wert 0,55 auf; er ist in Abb. 4 unterbrochen gezeichnet (○). Die Menge dieses Nebenproduktes, dessen Natur und Entstehungsweise bisher nicht geklärt werden konnten, war jedoch in allen Fällen sehr gering und störte weder die qualitativen Nachweise noch die quantitativen Bestimmungen der einzelnen Hydrolyseprodukte.

Nach der Bestimmung des Äthylenglykols, die durch Oxydation mit Perjodsäure und jodometrischer Bestimmung des verbrauchten Perjodats¹⁴ in der auf 1 Liter verdünnten wäßrigen Hydrolysatlösung nach Abtrennen der in Chloroform gelösten Alkohole DCP-OH und DCP-OCH₂CH₂OH (vgl. oben) erfolgt, ergibt sich die in Tabelle 3 zusammengestellte Gesamtbilanz der einzelnen Polyesterkomponenten:

Tabelle 3. Quantitative Analysen der Bestandteile von Dicyclopentadien-modifizierten Polyestern

Ausgangssubstanz	Harz	Nach der Hydrolyse zurückgewonnen (in % der eingesetzten Mengen)				Summe (%)
Äthylenglykol		frei		in DCP-OCH ₂ CH ₂ OH		
	«110»	77,4		21,8		99,2
	«120»	81		15		96
	«180»	91		10		101
Dicyclopentadien		abdest.	in DCP-OH	in DCP-OCH ₂ CH ₂ OH	in EMS*	
	«110»	0	8	57,5	35	100,5
	«120»	2,5	13,5	38,5	45,5	100
	«180»	4,5	13,5	27	53	98
Maleinsäureanhydrid		in Fumarsäure		in EMS*		
	«110»	69,5		26,8		96,3
	«120»	63,3		35		98,3
	«180»	57		40,3		97,3

* Endomethylenetetrahydrophthalsäure.

¹² H.A.BRUSON und T.W.RIENER, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1178; vgl. USP 2358314, 2374173, 2393607, Resinous Products and Chemical Co., Erfinder: H.A.BRUSON.¹³ USP 2393609, Resinous Products and Chemical Co., Erfinder: H.A.BRUSON; *Chem. Abstr.* 40 (1946) 3777.¹⁴ HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band 2, S. 360 f., Verlag Thieme, Stuttgart 1953.

Diese Zusammenstellung liefert im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen folgende Aussagen über den Aufbau der Dicyclopentadien-modifizierten Polyesterharze:

1. Bedingt durch die stärkere Wärmebelastung wird im Harztyp «120» und «180» mehr Dicyclopentadien durch Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid verbraucht als im Harz «110». Da die Doppelbindung der entstandenen Endomethylen-tetrahydrophthal-säure bei der Anpolymerisation von Styrol an die untersuchten ungesättigten Polyester nicht in Reaktion tritt, folgt aus diesem Befund, daß die Reaktivität der Harze in der Reihenfolge «110» – «120» – «180» abnimmt.
2. Das in der Diensynthese nicht verbrauchte Dicyclopentadien wird in Form seiner alkoholischen Derivate Dihydro-exo-dicyclopentadienol (DCP-OH) und Äthylenglykol-mono-(dihydro-exo-dicyclopentadienyl)-äther (DCP-OCH₂CH₂OH) in die Polyester eingebaut; diese monofunktionellen Alkohole sind Endgruppen der Molekülkette.

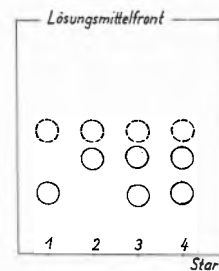


Abb. 4. Dünnschichtchromatographie der Alkohole DCP-OH und DCP-OCH₂CH₂OH an Kieselgel G (1: DCP-OCH₂CH₂OH, synthetisch; 2: DCP-OH, synthetisch; 3: Gemisch aus synthetischen DCP-OCH₂CH₂OH und DCP-OH; 4: alkoholische Bestandteile des Polyesterhydrolysates)

Diese Befunde stehen in Einklang mit dem Verhalten der untersuchten Polyester und beweisen die unterschiedliche Zusammensetzung der aus gleichen Substanzen, aber durch verschiedene Reaktionsführung hergestellten Harze.

Die Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester*

Von H. JANSSEN

Chemische Werke Witten (BRD)

Ungesättigte Polyester sind bekanntlich Polykondensationsprodukte aus

Äthylen- α,β -dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten und mehrwertigen Alkoholen.

Bei Verwendung bifunktioneller Alkohole resultieren kettenförmig aufgebaute lineare ungesättigte Polyester, die man im einfachsten Falle durch folgende Schemaformel charakterisieren kann:



Für technische Anwendungszwecke wird zur Modifizierung der Eigenschaften der sogenannten ungesättigten Polyesterharze, der Kopolymerisate dieser ungesättigten Polyester mit Vinyl-, Allyl- oder Acrylmonomeren, ein Teil der ungesättigten durch gesättigte aliphatische oder aromatische Carbonsäuren ersetzt.

Als ungesättigte Dicarbonsäure wird bevorzugt Maleinsäure in Form ihres Anhydrids eingesetzt. Weniger üblich ist die Verwendung der stereoisomeren Fumarsäure oder methylsubstituierter Äthylen- α,β -dicarbonsäuren wie Citraconsäure und Mesaconsäure. Erstmals wurde von Y. TSUZUCKI¹ die Vermutung geäußert, daß

unter den Bedingungen der Polyesterherstellung – also üblicherweise Schmelzkondensation, in Ausnahmefällen azeotrop in einem inerten Lösungsmittel – während der Polykondensation eine Umlagerung der Maleinsäure- in die Fumarsäurekonfiguration, also eine *cis-trans*-Isomerisierung erfolgt.

Über das Ausmaß dieser Isomerisierung sind die in der Zwischenzeit bekanntgewordenen Literaturangaben widersprechend. Einige Autoren behaupten, daß die Isomerisierung unter den Bedingungen der Schmelzkondensation immer vollständig verläuft^{2,3}, während andere der Ansicht sind, daß dies nicht zu verallgemeinern ist⁴⁻⁸.

Mittels einer im wesentlichen von J. VOIGT (5, s. hierzu auch 15, 16) entwickelten polarographischen Methode zur Bestimmung des Isomerisierungsgrades wurden zunächst einige Untersuchungen über die Abhängigkeit des Isomerisierungsgrades von der chemischen Zusammensetzung ungesättigter Polyester durchgeführt.

² S. S. FEUER, T. E. BOCKSTAHLER, C. A. BROWN und J. ROSENTHAL, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1643.

³ B. T. HAYES, W. J. READ und L. H. VAUGHAN, *Chem. & Ind.* 1957, 1165.

⁴ T. AKITA und S. OISHI, *Bull. Soc. Chem. Ind. (Japan)* 55 (1955) 315.

⁵ J. VOIGT, *Plaste u. Kautschuk* 4 (1957) 3.

⁶ V. ZVONAR und A. ŠTERNŠCHUSS, *Plaste u. Kautschuk* 7 (1960) 228.

⁷ M. CHIANG und E. G. BOBALEK, *Off. Dig.* 1959, 1287.

⁸ J. V. SZMERCSÁNYI, K. M. GRÉGER und E. M. BÖDI, *J. Polymer Sci.* 53 (1961) 244.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ Y. TSUZUCKI, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* 10 (1935) 17.

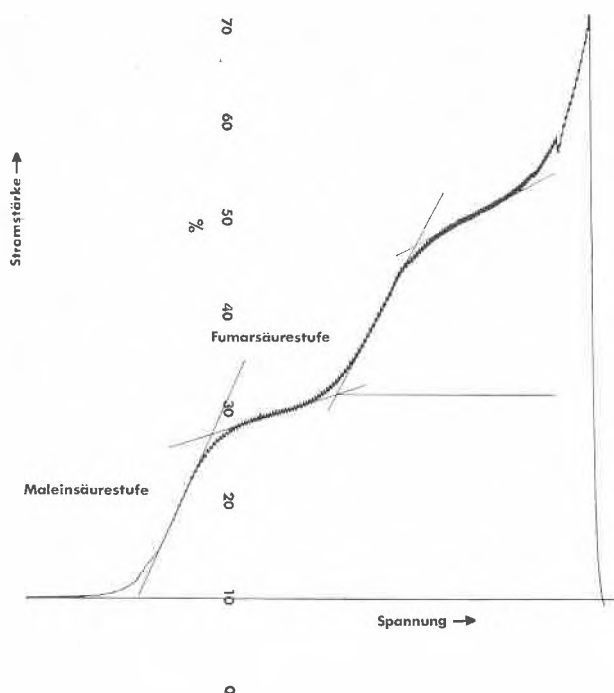


Abb. 1. Polarogramm eines Maleinsäurepolyester-Hydrolysates.
Isomerisierungsgrad: 44%

Abb. 1 zeigt die polarographische Aufnahme eines Polyester-Hydrolysates; die Bestimmung des Isomerisierungsgrades setzt die Verseifung des Polyesters voraus. In der resultierenden Stromspannungskurve liegt das Halbstufenpotential der Maleinsäure bei $-1,36$ V, das

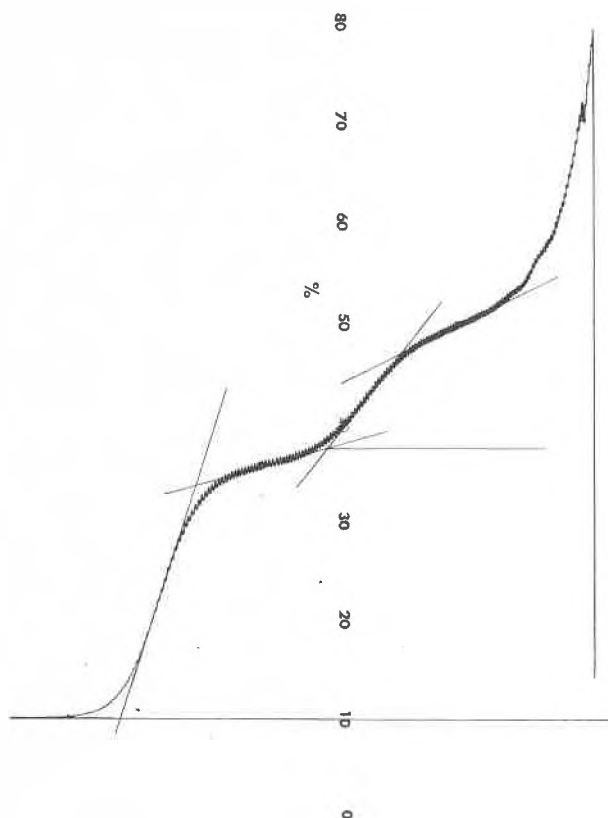


Abb. 3. Polarogramm eines Maleinsäurepolyester-Hydrolysates.
Isomerisierungsgrad: 27%

der Fumarsäure bei $-1,60$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode, vorausgesetzt, daß bestimmte sonstige Bedingungen eingehalten werden^{5, 16}. Aus den graphisch ermittelten Stufenhöhen lassen sich anhand von Eichkurven die Malein- und Fumarsäuremengen und somit der Isomerisierungsgrad berechnen. Abb. 1 liegt ein Polyester mit mittlerem Isomerisierungsgrad zugrunde, wie man aus den ungefähr gleichen Stufenhöhen von Malein- und Fumarsäure schon qualitativ erkennt; Abb. 2 zeigt einen Polyester mit hohem Isomerisierungsgrad, also große Fumarsäure- und kleine Maleinsäurestufe, und Abb. 3 einen Polyester mit niedrigem Isomerisierungsgrad, d. h. große Maleinsäure- und kleine Fumarsäurestufe.

Bezüglich der Abhängigkeit des Isomerisierungsgrades von der chemischen Zusammensetzung wurde festgestellt, daß die höchsten Isomerisierungsgrade Polyester aus Diolen mit benachbarten (1,2) OH-Gruppen aufweisen.

So wurde bei Polyestern aus Propandiol-1,2, Butandiol-1,2 und Butandiol-2,3 mit durchschnittlich 95% fast vollständige Isomerisierung nachgewiesen. Bei Einsatz von 1,3-Diolen, wie z. B. Butandiol-1,3, resultieren unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen mittlere Isomerisierungsgrade, während Polyester aus diprimären Diolen mittlere bis niedrige Isomerisierungsgrade aufweisen. Mit steigender Kettenlänge des Diols nimmt in dem letztgenannten Falle der Isomerisierungsgrad ab, strebt jedoch einem Grenzwert zu.

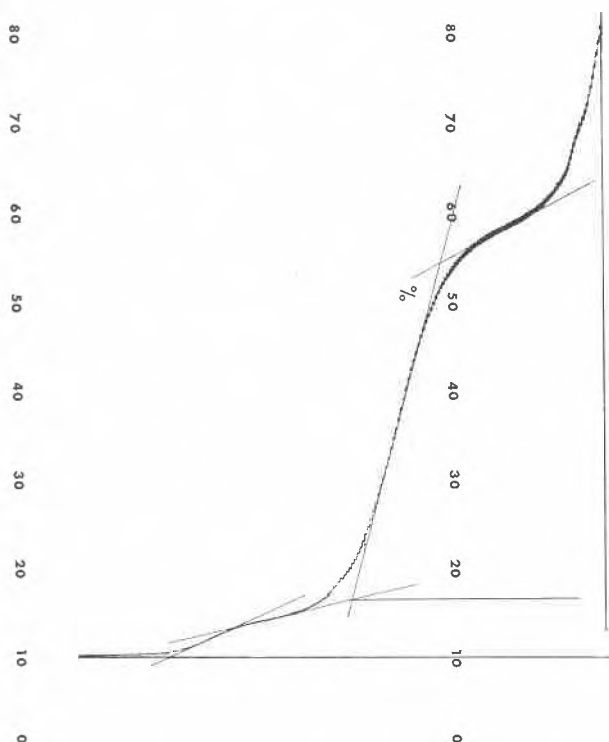


Abb. 2. Polarogramm eines Maleinsäurepolyester-Hydrolysates.
Isomerisierungsgrad: 90%

Polyester aus Äthandiol-1,2 zeigten durchschnittliche Isomerisierungsgrade von 65%, solche aus Propandiol-1,3 38%, aus Butandiol-1,4 30%, aus Hexandiol-1,6 25% und aus Decandiol-1,10 20%. Allgemein kann man sagen, daß 1,2-Diole höhere Isomerisierungsgrade bewirken als 1,3-Diole, diese wiederum höhere als 1,4-Diole. Also z. B. Butandiol-2,3 > Butandiol-1,3, > Butandiol-1,4. Außerdem ist ersichtlich, daß sekundäre Diole höhere Isomerisierungsgrade bewirken als vergleichbare primäre Diole, also z. B. Butandiol-2,3 > Propandiol-1,3.

Modifizierung der Polyester mit gesättigten Dicarbonsäuren bewirkt im Falle der Adipinsäure keine merkliche Änderung, bei Phthalsäure dagegen eine beträchtliche Erhöhung des Isomerisierungsgrades, z. B. bei niedrig isomerisierten Hexandiol-1,6-Polyestern von durchschnittlich 25 auf 45%.

Als Erklärungsmöglichkeit für die geschilderten Gesetzmäßigkeiten kann teilweise die von der Maleinsäure her bekannte Erscheinung der säurekatalysierten Umwandlung in Fumarsäure, die auch bei der *cis-trans*-Isomerisierung ungesättigter Polyester möglich ist, herangezogen werden. *o*-Phthalsäure als verhältnismäßig starke organische Säure bewirkt eine höhere Isomerisierung als die schwächeren aliphatischen Dicarbonsäuren; bei der sehr schwachen Adipinsäure ist kein Effekt mehr ersichtlich. Auch die Tatsache, daß der Isomerisierungsgrad bei Einsatz diprimärer Diole mit steigender Kettenlänge des Diols abnimmt, kann mit der abnehmenden H_3O^+ -Ionenkonzentration im Ansatzgemisch erklärt werden.

Nicht zu klären sind nach dieser Anschauung die geschilderten Unterschiede zwischen 1,2, 1,3 und 1,4-Diolen gleichen Molekulargewichtes. Denn bei Butandiol-2,3 Butandiol-1,3 und Butandiol-1,4 ist die H_3O^+ -Ionenkonzentration in allen Fällen gleich. Die bei Diolen mit sekundären OH-Gruppen möglichen Anlagerungsreaktionen⁹ können hier eventuell das Bild verfälschen. Eine grundsätzlich andere Deutungsmöglichkeit geben SZMERCSÁNYI und Mitarbeiter⁸, die den unterschiedlichen Einfluß verschiedener Diole und Dicarbonsäuren auf stereochemische Effekte zurückführen. Diese Ergebnisse, die im allgemeinen in Einklang stehen mit den von T. AKITA und S. OISHI⁴, V. SZMERCSÁNYI und Mitarbeitern⁸ und neuerdings von L. G. CURTIS und Mitarbeitern¹⁰ bekanntgewordenen Beobachtungen zeigen deutlich, daß die Isomerisierung keineswegs immer vollständig verläuft. Auch ist noch zu bemerken, daß die ebenfalls von einigen Autoren^{2,3} geäußerte Ansicht, daß die Isomerisierung reversibel ist, unseren Versuchen zufolge nicht zutrifft. Bei einer umfangreichen Versuchsreihe von Fumarsäure-Polyestern konnten in keinem Falle auch nur Spuren von *cis*-konfigurierten Doppelbindungen nachgewiesen werden. Es kann daher mit Sicherheit

behauptet werden, daß unter den Bedingungen der Polyester-Herstellung keine *trans-cis*-Isomerisierung stattfindet, was bei den bekannten Versuchsbedingungen auch verständlich ist.

Bei niedrig isomerisierten Maleinsäurepolyestern ist nun aus später genannten Gründen eine nachträgliche Erhöhung des Isomerisierungsgrades oder noch besser eine Vervollständigung der Isomerisierung während des Herstellprozesses erstrebenswert. Eine nachträgliche katalytische Isomerisierung wurde erstmals von G. BIER¹¹ an einem Maleinsäure-Decandiol-1,10-Polyester mit Brom durchgeführt. H. BATZER und B. MOHR¹² haben später die günstigsten Umlagerungsbedingungen bei gleichzeitiger Lichteinwirkung untersucht.

H. WILLERSINN¹³ beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung mittels Jod; eine genauere Bestimmung des Isomerisierungsgrades erfolgte zwar nicht, jedoch bewirkt Jod bekanntlich vollständige Umwandlung von Maleinsäure und Maleinsäureestern in Fumarsäure bzw. Fumarsäureester.

K. HAMANN und Mitarbeiter¹⁴ führten Untersuchungen über die katalytische Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester mit Schwefel durch.

Wir haben nun gefunden, daß eine Erhöhung des Isomerisierungsgrades während der Polyesterkondensation besonders vorteilhaft gelingt, wenn man dem Reaktionsgemisch zyklische sekundäre Amine, vorzugsweise Piperidin und dessen Abkömmlinge, in katalytischen Mengen zusetzt. Es zeigte sich, daß das Ausmaß der Isomerisierung abhängig von Art und Menge des eingesetzten Katalysators ist.

Piperidin, 3-Methylpiperidin und 4-Methylpiperidin bewirken bei Zusatz von 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangssubstanzen, fast vollständige Isomerisierung, also z. B. bei unter gleichen Bedingungen hergestellten Polyestern aus Maleinsäureanhydrid und Hexandiol-1,6, die bei der Schmelzkondensation ohne Katalysator zu etwa 25% isomerisieren. Von den direkten Piperidin-Derivaten bewirkt 2-Methylpiperidin überraschend nur noch einen Isomerisierungsgrad von 70% und 2,6-Dimethylpiperidin von 46%.

Bei zyklischen sekundären Aminen mit ankondensierten aromatischen oder cycloaliphatischen Ringen bewirkt Tetrahydroisochinolin mit 86% einen verhältnismäßig hohen Isomerisierungsgrad, Dekahydrochinolin mit 51% einen mittleren, Tetrahydrochinolin und Tetrahydrochinaldin niedrige Isomerisierungsgrade, d. h. keine nennenswerte Erhöhung gegenüber nichtkatalysierten Ansätzen.

Wir nehmen an, daß sterische Gründe für diese Unterschiede verantwortlich sind. Je geringer der Abstand der Methylgruppen in den Methylpiperidinen vom Stickstoff

⁹ S. KNÖDLER, W. FUNKE und K. HAMANN, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 212.

¹⁰ L. G. CURTIS, D. L. EDWARDS, R. M. SIMON, P. J. TRENT und P. T. VON BRAMER, Privatmitteilung.

¹¹ G. BIER, *Makromol. Chem.* 4 (1949) 41.

¹² H. BATZER und B. MOHR, *Makromol. Chem.* 8 (1952) 217.

¹³ H. WILLERSINN, *Das* 1113087.

¹⁴ K. HAMANN, *Bericht des Forschungsinstitutes für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart*, Nr. 5, S. 82.

ist, um so stärker wird die zur Isomerisierung erforderliche Anlagerung an die Maleinsäuredoppelbindung sterisch behindert. Deswegen der Abfall von 2-Methylpiperidin gegenüber 3- und 4-Methylpiperidin, bei denen die Methylgruppe sterisch nicht mehr hindert. Entsprechend zeigt 2,6-Dimethylpiperidin nur noch geringe katalytische Wirksamkeit wegen der zwei zum Stickstoff α -ständigen Methylgruppen.

Ankondensierte aromatische oder cycloaliphatische Ringe behindern die Anlagerung, je nach Lage des Stickstoffs und weiterer Substituenten, verschieden stark. So ist z. B. die sterische Hinderung für die Anlagerung des Stickstoffs bei Tetrahydrochinaldin wegen des direkt benachbarten Benzolringes und der Methylgruppe stärker als bei Tetrahydroisochinolin; der Benzolring in Tetrahydrochinolin übt eine stärkere sterische Hinderung aus als der Cyclohexanring im Dekahydrochinolin.

Ausgehend von gleichartigen Komponenten, die, in konstanten Molverhältnissen eingesetzt, auf dieselben Säurezahlen kondensiert werden, lassen sich somit durch Auswahl dieser zyklischen sekundären Amine bezüglich Art und Menge Polyester gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Molekulargewichtes – aber zumindestens zwischen etwa 20 bzw. 25% und etwa 95% – beliebiger Isomerisierungsgrade herstellen.

Aus Tabelle 1 ist außerdem ersichtlich, daß die Veresterung der Ausgangsstoffe durch einige Isomerisierungskatalysatoren auch beträchtlich beschleunigt wird, maximal auf $\frac{1}{3}$ der ohne Katalysatoren erforderlichen Zeit. Der Isomerisierungsgrad dieser in Schmelzkondensation ohne Katalysator hergestellten Maleinsäureanhydrid-Hexandiol-1,6-Polyester beträgt etwa 27%. Bei Anwendung der azeotropen Kondensation können diese Werte noch erniedrigt werden, so daß sich die Variationsbreite des Verfahrens vergrößert. Die Darstellung reiner Maleinsäurepolyester ist bisher allerdings nicht gelungen.

Die Eigenschaften dieser Polyester erstrecken sich nun in Abhängigkeit vom Isomerisierungsgrad über einen überraschend großen Bereich. Die ohne Katalysator hergestellten Hexandiol-1,6-Polyester sind klare, hoch-

viskose Flüssigkeiten. Ab Isomerisierungsgraden von etwa 30% ist beginnende Kristallisation zu beobachten, die sich bei weiterer Erhöhung des Isomerisierungsgrades erheblich verstärkt. Bei Isomerisierungsgraden von etwa 40% liegen bei Zimmertemperatur bereits weiße, pastenförmige Stoffe, bei etwa 60prozentiger Isomerisierung hartwachsähnliche Feststoffe vor, die bei weiterer Erhöhung bis zum reinen Fumarsäurepolyester beträchtliche Härte und Erweichungspunkte von etwa 100°C erreichen.

Modifizierung des obengenannten Systems mit Adipinsäure ergibt im Prinzip das gleiche, allerdings deutlich zu geringeren Härten, niedrigeren Erweichungspunkten und niedrigeren Viskositäten hin verschobene Bild.

Auch bei Polyestern aus Maleinsäureanhydrid und Butandiol-1,4, die zur Erniedrigung der Reaktivität mit Adipinsäure modifiziert wurden, zeigen sich ähnliche Verhältnisse; diese können allerdings durch die bevorzugt in Gegenwart von Säureanhydriden auftretende Tetrahydrofuranbildung kompliziert werden.

Bei den linearen ungesättigten Polyestern gleicher chemischer Zusammensetzung und annähernd gleichen Molekulargewichtes steigen also mit zunehmendem Isomerisierungsgrad Erweichungspunkt, Viskosität und Härte. Dagegen ist abnehmende Mischbarkeit mit Styrol und organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Aceton, zu beobachten.

Die Ursache für diese Eigenschaftunterschiede dürfte in der mit steigendem Isomerisierungsgrad aufgrund des größer werdenden Anteils der symmetrischen *trans*-Konfiguration zunehmendem Kristallinität zu suchen sein.

Solche kristallinen Polyester höherer Isomerisierungsgrade sind wegen ihrer Zermahlbarkeit interessant im Hinblick auf die Herstellung rieselfähiger Polyesterpreßmassen. Diese werden bevorzugt aus Festharzen in granulierter Form, Vinyl- oder Allyl-Monomeren, mineralischen Füllstoffen, kurzgeschnittenen Glasfasern, peroxydischen Katalysatoren, gegebenenfalls Farbstoffen und Inhibitoren angefertigt. Wegen ihrer bequemen Dosierbarkeit und ihrer guten dielektrischen Eigenschaften erlangen sie neuerdings, vorzugsweise für kleinere,

Tabelle 1. Zyklische sekundäre Amine als Isomerisierungskatalysatoren für Maleinsäurepolyester

Katalysator	Konzentration des Katalysators (Gew.-%, bezogen auf Ausgangs- substanzen)	Kondensationszeit bei 180°C (Std.)	Säurezahl	Isomerisierungsgrad (%)
Piperidin	0,50	3	21,2	93,2
Piperidin	0,04	10	27,8	77,6
Piperidin	0,01	9½	21,8	30,5
2-Methylpiperidin	0,5	5	19,7	70,0
3-Methylpiperidin	0,5	4¼	20,2	93,6
4-Methylpiperidin	0,5	3	23,1	94,0
2,6-Dimethylpiperidin	0,5	5	20,7	46,1
Tetrahydroisochinolin	0,5	8	23,1	85,6
Tetrahydrochinolin	0,5	5½	20,4	31,9
Dekahydrochinolin	0,5	6½	20,0	51,4
Tetrahydrochinaldin	0,5	8	20,5	32,2
Blindversuch		9	21,6	26,6
Blindversuch		9¼	22,0	26,8

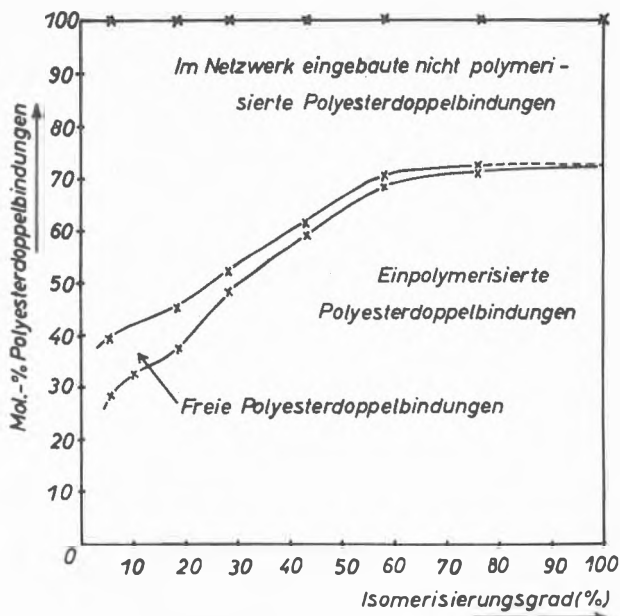


Abb. 4. Bilanz der Polyesterdoppelbindungen

serienmäßig anzufertigende Teile in der Elektroindustrie, steigende Bedeutung.

Aus den erwähnten niedriger isomerisierten, wachsartigen bis flüssigen Polyestern können bei gleicher Füllstoff- und Monomerenzusammensetzung kittartige Polyesterpreßmassen mit je nach Isomerisierungsgrad unterschiedlichen Konsistenzen hergestellt werden.

Auf den schon fast klassischen Einsatzgebieten für Polyesterharze sind technisch interessant weniger die Eigenschaften dieser linearen ungesättigten Polyester, die als solche kaum verwendet werden, als vielmehr die der anfangs erwähnten Kopolymerisate mit vorzugsweise Styrol.

Trans-konfigurierte Doppelbindungen sind aus sterischen Gründen besser zur Kopolymerisation befähigt als *cis*-konfigurierte. Wie zusammen mit K. HAMANN und W. FUNKE^{15, 16} mittels einer hydrolytischen Abbau-

methode nachgewiesen werden konnte, steigt daher die Vernetzungsdichte solcher ungesättigter Polyesterharze bei Kopolymerisation mit Styrol.

Abb. 4 zeigt eine sogenannte Bilanz der Polyesterdoppelbindungen in Abhängigkeit vom Isomerisierungsgrad.

Aus dem Diagramm ist schon ersichtlich, daß der Einfluß des Isomerisierungsgrades auf die Eigenschaften der Produkte erheblich sein muß. Wir haben dann auch festgestellt, daß z. B. Härte, Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul mit steigendem Isomerisierungsgrad zu-, während Schlag- und Kerbschlagzähigkeit abnehmen. Außerdem wird mit steigendem Isomerisierungsgrad die Quellbarkeit in organischen Lösungsmitteln geringer.

Diese Ergebnisse stehen im Prinzip im Einklang mit Aussagen anderer Autoren¹⁷, die die Eigenschaften von aus Malein- und Fumarsäure hergestellten Polyestern ohne Kenntnis des Isomerisierungsgrades der Ester miteinander verglichen haben.

Neben den schon bekannten Methoden bietet also die Variierung des Isomerisierungsgrades durch sinnvollen Einsatz unterschiedlich wirksamer Isomerisierungskatalysatoren eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften dieser bedeutenden Kunstharzgruppe nach Maß zu variieren.

Allgemein muß jedoch gesagt werden, daß es für technische Einsatzgebiete wahrscheinlich erstrebenswerter ist, einen möglichst hohen Isomerisierungsgrad zu erreichen, d. h. also, abgesehen von Kombinationen, die bereits unter den Herstellungsbedingungen praktisch vollständig isomerisieren, stark wirksame Isomerisierungskatalysatoren zuzusetzen bzw. gleich von Fumarsäure auszugehen. Diese Forderung wird weniger wegen des direkten Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften, als vielmehr wegen der nicht einpolymerisierten, bevorzugt *cis*-konfigurierten Doppelbindungen gestellt, die vielleicht die Ursache vieler Alterungsvorgänge sind.

¹⁵ W. FUNKE und H. JANSSEN, *Makromol. Chem.* 50 (1961) 188.

¹⁶ H. JANSSEN, Dissertation, Stuttgart 1962.

¹⁷ R. E. PARK, R. M. JOHNSTON, A. P. JESENKY und R. CATHER, *SPE Techn. Papers* 7, 17th Ann. Techn. Conf. Jan. 1961.

Der Primärschritt der Autoxydation*

Von L. DULOG**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz (BRD)

1. Mechanismus der Autoxydation

Makromolekulare Stoffe reagieren ebenso wie viele niedermolekulare Verbindungen langsam mit molekularem Sauerstoff, und zwar schon bei normaler oder wenig erhöhter Temperatur. Die Alterung von Kunst-

* Vorgetragen auf dem 3. Symposium über makromolekulare Stoffe, Zürich, 16. und 17. Oktober 1964.

** Teil der Habilitationsschrift.

stoffen ist zum großen Teil ein solcher autoxydativer Vorgang, ebenso wie z. B. das Verharzen mancher Öle und das Ranzigwerden der Fette und fetten Öle. Wenn es gelingt, die Reaktionen zu verhindern, die eine Autoxydation auslösen, ist deren vollständige Verhinderung möglich.

Der gesamte Autoxydationsprozeß ist ein komplexer Vorgang, bei dem viele Reaktionen nebeneinander und

nacheinander ablaufen. Besonders wichtig sind diejenigen Autoxydationsreaktionen, die an Kohlenstoffatomen ablaufen, und nur diese werden im folgenden betrachtet. Die chemische Untersuchung an vielen autoxydablen Verbindungen ergab, daß die primären Reaktionsprodukte der Autoxydation Peroxide sind. Da diese Peroxide unter den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger instabil sind, verändern sie sich, so daß eine größere Zahl von Folgeprodukten im Verlauf der Autoxydation entstehen kann¹⁻¹⁰.

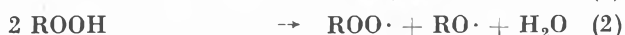
Ein übersichtlicher Reaktionsverlauf ist deshalb nur bei kleinen Umsätzen und nur unter solchen Reaktionsbedingungen zu finden, die an die Beständigkeit des primären peroxidischen Reaktionsproduktes angepaßt sind.

Abgesehen von der Autoxydation metallorganischer Verbindungen und einiger photochemischer Autoxydationsvorgänge¹¹ ist die Autoxydation stets eine Radikalkettenreaktion.

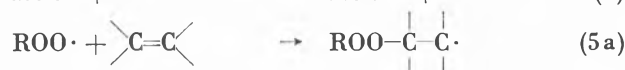
Zu den radikalliefernden Verbindungen gehören auch Peroxide. Da Peroxide die primären Reaktionsprodukte der Autoxydation sind und da diese Peroxide gleichzeitig als Initiatoren wirken, verlaufen viele Autoxydationen autokatalytisch, und zwar beschleunigt.

Der Mechanismus der Autoxydation sei anhand des Reaktionsschemas [Gleichungen (1) bis (6)] erläutert.

Start



Kette



Abbruch



Die Auslösung der Radikalkettenreaktion durch Peroxide ist durch eine große Zahl von Arbeiten aufgeklärt

worden^{1, 2, 12}. Danach bilden Hydroperoxide (ROOH), wenn sie in kleinen Konzentrationen vorliegen, nach Gl. (1) in monomolekularer Reaktion Radikale; bei größerer Konzentration der Hydroperoxide und bei sterisch günstiger Anordnung von Hydroperoxidgruppierungen¹³ sind bimolekulare Reaktionsschritte nach Gl. (2) beim Kettenstart vorherrschend. Die bei der Peroxidzersetzung entstehenden Oxyradikale (RO· bzw. ·OH) reagieren in Dehydrierungs- oder Additionsreaktionen nach den Gleichungen (3) und (3a).

Auf die Katalyse des Peroxidzerfalles durch Schwermetall-³⁻⁸ und Halogenidionen¹⁴⁻¹⁷ sei hingewiesen.

Bei den Schritten der Kettenfortpflanzung reagieren Radikale mit dem molekularen Sauerstoff und dem autoxydablen Substrat; diese Reaktionsschritte wiederholen sich fortwährend, wobei die eigentlichen Reaktionsprodukte gebildet werden.

Kohlenstoffradikale (R·) reagieren nach Gl. (4) in einer sehr raschen Reaktion mit molekularem Sauerstoff zu Peroxyradikalen (ROO·). Die große Geschwindigkeit dieser Umsetzung ist durch den biradikalischen Grundzustand des molekularen Sauerstoffs zu erklären.

Peroxyradikale haben nun je nach der Struktur des autoxydablen Stoffes mehrere Möglichkeiten zu weiteren Umsetzungen. Die bekannteste Reaktion der Peroxyradikale mit dem Substrat ist die Dehydrierung; dabei entstehen nach Gl. (5) Hydroperoxidmoleküle, und Kohlenstoffradikale werden zurückgebildet.

Diese Reaktion wird bei solchen Verbindungen beobachtet, bei denen Wasserstoffatome in α -Stellung zu Doppelbindungen, zu aromatischen Ringen oder Ätherbindungen stehen oder die aldehydische Wasserstoffatome oder tertiäre CH-Bindungen besitzen.

Enthalten die autoxydablen Substrate aktivierte Doppelbindungen, wie einige radikalisch polymerisierbare ungesättigte Verbindungen, so addiert sich das Peroxyradikal nach Gl. (5a) einseitig an die Doppelbindung, und das entstehende Kohlenstoffradikal ist nach Gl. (4) zu weiteren Reaktionsschritten befähigt. Als Reaktionsprodukte der Autoxydation solcher Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen entstehen polymere Peroxide, die als alternierende Kopolymere des Sauerstoffs und des ungesättigten Substrates aufzufassen sind.

Die Reaktionen der Radikaldeaktivierung, die Abbruchsreaktionen, erfolgen stets bimolekular; bei genügend hohen Sauerstoffpartialdrücken sind nach Gl. (6) nur Peroxyradikale am Abbruch beteiligt. Bei kleineren Sauerstoffpartialdrücken, vor allem mit zunehmender

¹ J. L. BOLLAND, *Quart. Rev.* 3 (1949) 1.

² L. BATEMAN, *Quart. Rev.* 8 (1954) 147.

³ R. T. HOLMAN, W. O. LUNDBERG, T. MALKIN, *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, Band 2, Pergamon Press, London 1954.

⁴ W. O. LUNDBERG, *Autoxidation and Antioxidants*, Band I, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York/London 1961.

⁵ G. A. RUSSELL, *J. Chem. Educat.* 36 (1959) 111.

⁶ K. U. INGOLD, *Chem. Rev.* 61 (1961) 563.

⁷ F. BROICH, *Chem.-Ing.-Techn.* 34 (1962) 45.

⁸ N. GRASSIE, *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Butterworth Scientific Publications, London 1956, S. 160.

⁹ G. M. BURNETT und H. W. MELVILLE, *Chem. Rev.* 54 (1954) 225.

¹⁰ H. E. DE LA MARE und W. E. J. VAUGHAN, *J. Chem. Educat.* 34 (1957) 10, 64.

¹¹ G. O. SCHENCK, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 56 (1952) 855.

¹² W. KERN und L. DULOG, *Makromol. Chem.* 29 (1959) 208.

¹³ L. DULOG, W. KERN und E. RADLMANN, *Makromol. Chem.* 60 (1963) 1.

¹⁴ H. BREDERECK, A. WAGNER, K.-G. KOTTENHAHN, A. KOTTENHAHN und R. BLASCHKE, *Angew. Chem.* 70 (1958) 503.

¹⁵ H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE und G. DEMETRIADES, *Angew. Chem.* 71 (1959) 340.

¹⁶ H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE, G. DEMETRIADES und K.-G. KOTTENHAHN, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2628.

¹⁷ L. DULOG, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 109.

Stabilität der Kohlenstoffradikale, können auch diese am Abbruch beteiligt sein¹⁸⁻²⁰.

Das Reaktionsschema der Autoxydation gibt keine Auskunft darüber, wie eine Autoxydation ausgelöst wird, wenn keine Peroxide oder andere radikalliefernde Stoffe vorhanden sind und keine radikalerzeugende Bestrahlung angewendet wird. Da die organischen Verbindungen nach ihrer Synthese bzw. nach gründlicher Reinigung keine Peroxide enthalten, die Autoxydation nach dem geschilderten Schema aber allmählich in Gang kommt, muß unabhängig von der Auslösung der Autoxydation durch radikalbildende Stoffe noch eine Auslösung der Autoxydation durch eine direkte Reaktion von molekularem Sauerstoff mit der organischen Substanz angenommen werden. Diese Reaktion kann als die Primärreaktion der Autoxydation aufgefaßt werden, denn ohne diese Umsetzung bzw. ohne radikalliefernde Stoffe oder Bestrahlung, ist eine Autoxydation nicht denkbar. Diese Primärreaktion ist eine ausschließlich thermisch ausgelöste Reaktion. In dieser Primärreaktion werden die ersten Radikale bzw. Peroxidmoleküle gebildet, und erst wenn Peroxide anwesend sind, kann die übliche, autokatalytisch beschleunigte Reaktion ablaufen. Eine Primärreaktion ist nur selten beobachtet worden^{6, 21-23}. Trotz ihrer fundamentalen Bedeutung für die Autoxydation ist über diese Reaktion nur wenig bekannt. Mit Sicherheit wurde nur bei Styrol und Inden von MILLER und MAYO²¹ bzw. RUSSELL²² eine Primärreaktion der Autoxydation beobachtet.

Für die Primärreaktion der Autoxydation sind zwei verschiedene Reaktionswege denkbar. Die Substanz und molekularer Sauerstoff können direkt Radikale bilden, die eine Kettenreaktion starten; oder die Substanz und molekularer Sauerstoff können zunächst Peroxide oder andere aktivierte Verbindungen bilden, unabhängig von der Bildung der Peroxide in der Kettenreaktion der Autoxydation; diese primär gebildeten Peroxide lösen dann durch ihren Zerfall in Radikale erst die Kettenreaktion aus.

Aus dieser Überlegung folgt, daß die Primärreaktion der Autoxydation nur aus kinetischen Versuchen erkannt werden kann; ein chemischer Nachweis ist nicht möglich, da durch die Primärreaktion dieselben chemischen Verbindungen gebildet werden wie bei der Kettenreaktion der Autoxydation.

2. Nachweis der Primärreaktion

a) Primärreaktion und Autokatalyse

Aus dem vorhin diskutierten Reaktionsschema der Autoxydation haben BOLLAND¹ und BATEMAN² mit Hilfe des Stationaritätsprinzips eine Geschwindigkeits-

gleichung abgeleitet, die für kleine Peroxidkonzentrationen und große Sauerstoffpartialdrucke die Form der Gl. (7) besitzt.

$$v_{br} = K \sqrt{[\text{ROOH}]}. \quad (7)$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Autoxydation (v_{br}) ist proportional der Wurzel aus der Hydroperoxidkonzentration (ROOH). Eine Primärreaktion wurde dabei nicht berücksichtigt. Das Reaktionsschema und die kinetischen Gleichungen sind also noch um die Primärreaktion zu erweitern. Die Geschwindigkeitsgleichung ist dann von der Art der Primärreaktion abhängig. Werden in der Primärreaktion der Autoxydation Peroxide oder andere aktivierte Verbindungen, aber keine Radikale gebildet, so läuft diese Primärreaktion unabhängig von der Kettenreaktion ab. Eine solche Primärreaktion kann gegenüber einer Kettenreaktion als Einzelreaktion bezeichnet werden. Die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges setzt sich additiv aus der Geschwindigkeit der Einzelreaktion und der Kettenreaktion zusammen, wie es in Gl. (8) angegeben ist.

$$v_{br} = v_{th} + K \sqrt{[\text{ROOH}]}. \quad (8)$$

Die Geschwindigkeit der Primärreaktion, die hier also eine Einzelreaktion ist, ist mit v_{th} bezeichnet.

Werden in der Primärreaktion der Autoxydation Radikale gebildet, dann ist diese Primärreaktion eine Startreaktion neben der Startreaktion durch andere Initiatoren, z. B. durch Hydroperoxide, die während der Autoxydation entstehen. Die Gesamtreaktion ist durch Gl. (9) gegeben;

$$v_{br} = K' \sqrt{v_p + k_{st} [\text{ROOH}]}, \quad (9)$$

gleichzeitig ist dabei

$$K = K' \sqrt{k_{st}} \quad (10)$$

gesetzt und die Geschwindigkeit der Primärreaktion mit v_p bezeichnet. Die Gesamtgeschwindigkeit (v_{br}) ist proportional der Wurzel aus der Summe der beiden Startreaktionen, der Geschwindigkeit der Primärreaktion und der Geschwindigkeit des Starts durch das Peroxid. Die Konstante k_{st} ist die Geschwindigkeitskonstante für den Kettenstart durch das Hydroperoxid.

Zur experimentellen Prüfung von Gl. (9) wird diese quadriert, und man erhält Gl. (11).

$$v_{br}^2 = K'^2 v_p + K'^2 k_{st} [\text{ROOH}]. \quad (11)$$

Zur Prüfung dieser Beziehungen sind aus der Literatur folgende Ergebnisse bekannt. Bei der Autoxydation des Benzaldehyds geben MULCAHY und WATT^{24, 25} einen Ablauf der Autoxydation nach Gl. (8) an, also ohne Radikalbildung in der Primärreaktion; demgegenüber geben COOPER und MELVILLE²⁶ einen Ablauf nach

¹⁸ S. J. LAPORTE, *Angew. Chem.* 72 (1960) 759.

¹⁹ G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871.

²⁰ P. D. BARTLETT und T. G. TRAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2407.

²¹ A. A. MILLER und F. R. MAYO, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1017.

²² G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1041.

²³ F. R. MAYO und A. A. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2480.

²⁴ M. F. R. MULCAHY und I. C. WATT, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 216 (1953) 30.

²⁵ M. F. R. MULCAHY und I. C. WATT, *Nature* 168 (1951) 123.

²⁶ H. R. COOPER und H. W. MELVILLE, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 1984, 1994.

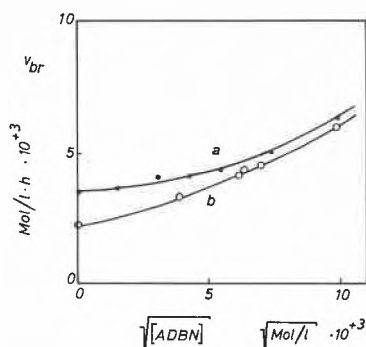


Abb. 1. Autoxydation von Styrol bei 50°C, initiiert mit Azodiisobutyronitril (ADBN). Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Initiatorkonzentration. Kurve a (●): Sauerstoffpartialdruck 730 Torr, Kurve b (○): Sauerstoffpartialdruck 290 Torr

Gl. (9) an, also eine Radikalbildung in der Primärreaktion, ebenso wie es auch RUSSELL²² beim Inden beschreibt.

Unsere Versuche am Styrol²⁷ haben gezeigt, daß auch bei Styrol die Primärreaktion der Autoxydation unter Radikalbildung erfolgt; das sollen die folgenden Ausführungen erläutern. Die Autoxydation des Styrols verläuft in ihrem Anfangsverlauf nicht autokatalytisch, da das entstehende polymere Styrolperoxid unter den Reaktionsbedingungen sehr stabil ist. Als radikalliefernder Initiator wurde daher Azodiisobutyronitril verwendet, das monomolekular in Radikale zerfällt. Eine Auswertung der Versuche ist also nach den Gleichungen (8) und (9) bzw. (11) möglich, wenn statt der Peroxidkonzentration (ROOH) die Konzentration des zugesetzten Initiators eingesetzt wird.

In Abb. 1 ist entsprechend Gl. (8) die Bruttogeschwindigkeit gegen die Wurzel aus der Initiatorkonzentration der Autoxydation von Styrol bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken aufgetragen. Es wird keine lineare Beziehung erhalten. Die Primärreaktion kann also keine Einzelreaktion unabhängig neben der Kettenreaktion der Autoxydation sein.

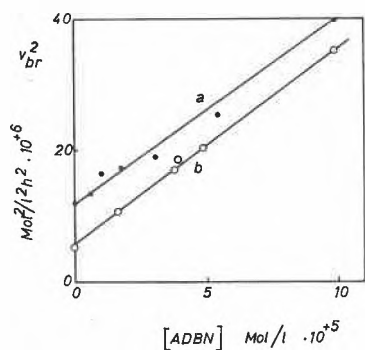


Abb. 2. Autoxydation von Styrol bei 50°C, initiiert mit Azodiisobutyronitril (ADBN). Quadrat der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration. Kurve a (●): Sauerstoffpartialdruck 730 Torr, Kurve b (○): Sauerstoffpartialdruck 290 Torr

In Abb. 2 ist entsprechend Gl. (11) das Quadrat der Bruttogeschwindigkeit gegen die Initiatorkonzentration der Autoxydation von Styrol bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken aufgetragen. Es wird eine lineare Beziehung mit einem Achsenabschnitt erhalten; die Primärreaktion der Styrolautoxydation verläuft also unter Radikalbildung.

Der Effekt der Primärreaktion ist recht klein und kann überhaupt nur bei sehr kleinen Initiatorkonzentrationen erkannt werden. Das geht sehr deutlich aus Abb. 3 hervor, in der die Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen ist.

In dem üblichen Bereich der Initiatorkonzentration von 1/100- bis 1/1000-molar macht sich ein Einfluß der Primärreaktion noch nicht bemerkbar; erst bei Initiatorkonzentrationen von 10^{-4} Mol/l und darunter ist die Primärreaktion zu bemerken; auch erst in diesem Bereich ist ein unterschiedlicher Sauerstoffpartialdruck in verschiedenen großen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen. Analog zu den Ergebnissen der Autoxydation des Styrols sind diejenigen von Inden. Bei anderen autoxydablen Verbindungen war die Primärreaktion der Autoxydation entweder umstritten oder noch nicht nachgewiesen worden.

b) Experimenteller Nachweis der Primärreaktion

Wünschenswert war der Nachweis der Primärreaktion insbesondere bei solchen Verbindungen, die als Modellverbindungen für weitere Substanzen angesehen werden können.

Die Primärreaktion der Autoxydation scheint bei allen radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomeren möglich zu sein; denn in allen Fällen bewirkt eine geringe Menge Sauerstoff eine radikalische Polymerisation dieser Vinylmonomeren, auch wenn sie bei peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff rein thermisch nicht polymerisierbar sind²⁸. Diese Vinylmonomeren müssen also in Gegenwart

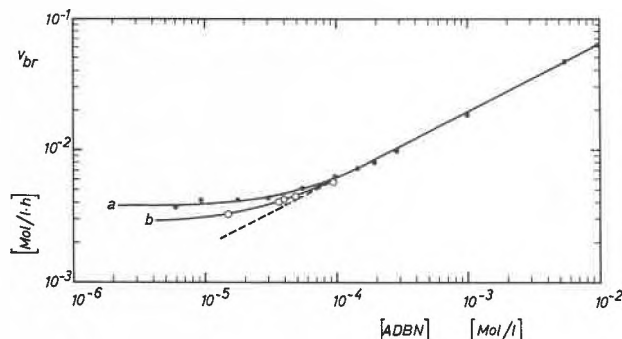


Abb. 3. Autoxydation von Styrol bei 50°C, initiiert mit Azodiisobutyronitril (ADBN). Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration in doppelt logarithmischem Maßstab. Kurve a (●): Sauerstoffpartialdruck 730 Torr, Kurve b (○): Sauerstoffpartialdruck 290 Torr

²⁷ L. DULOG, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 119.

²⁸ L. KÜCHLER, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951, S. 94.

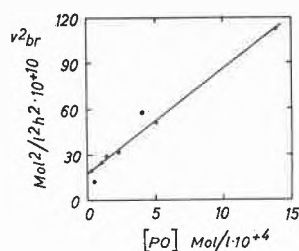


Abb. 4. Autoxydation von *n*-Butylmethacrylat bei 50 °C unter Sauerstoff bei Zugabe des polymeren Peroxides des *n*-Butylmethacrylates. Quadrat der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Konzentration an polymerem Peroxid (PO) in Grundmolene/l

von Sauerstoff auch ohne zugesetzte Radikalquellen Radikale erzeugen oder Peroxide bilden, die dann in Radikale zerfallen, also eine Primärreaktion eingehen.

Wir untersuchten die Autoxydation von Methacrylsäure-*n*-butylester²⁹. Dazu war eine sehr empfindliche Meßanordnung notwendig, um die kleinen Gasumsätze mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Die Autoxydation ist schwach autokatalytisch beschleunigt; das Produkt der Autoxydation ist ein polymeres Peroxid, das man isolieren kann. Setzt man dieses polymere *n*-Butylmethacrylatperoxid als Initiator der Autoxydation von *n*-Butylmethacrylat zu, so können die Versuche nach Gl. (11) ausgewertet werden; die Konzentration des polymeren Butylmethacrylatperoxides (PO) wird in Grundmol/l angegeben, s. Abb. 4.

Abb. 4 zeigt zweierlei: Bei der Autoxydation von *n*-Butylmethacrylat ist eine Primärreaktion außerhalb der Fehlergrenze der Messungen nachzuweisen und diese Primärreaktion verläuft unter Radikalbildung, ebenso wie die Primärreaktion von Inden²² und Styrol^{21, 27}.

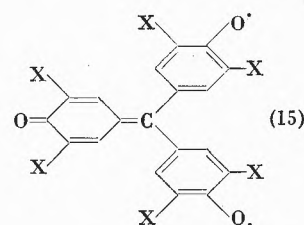
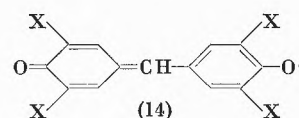
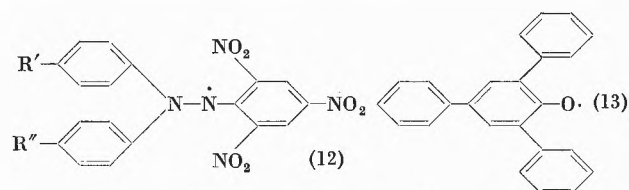
Eine Modellverbindung für Autoxydationsuntersuchungen aktivierter CH-Bindungen ist das Tetralin, dessen Autoxydationsmechanismus weitgehend aufgeklärt ist^{30, 31}. Angaben über eine Primärreaktion lagen nicht vor; die Ansichten von GEORGE, RIDEAL und ROBERTSON³²⁻³⁴ können als überholt betrachtet werden, da die Autoren der Autokatalyse dieser Reaktion keine Beachtung geschenkt haben.

Versuche, die Primärreaktion des Tetralins auf analoge Weise wie bei Styrol zu erfassen, waren bisher ohne Erfolg; es wurden daher andere Methoden angewendet.

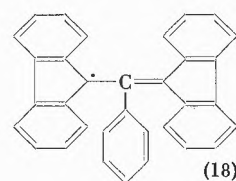
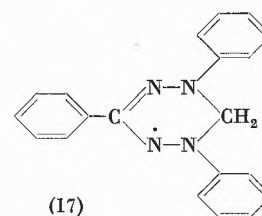
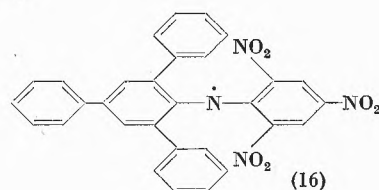
Es lag nahe, den Anteil der Primärreaktion am Gesamteffekt dadurch zu vergrößern, daß die Kettenreaktion durch Inhibitoren unterdrückt wird. Um aus der inhibierten Autoxydation aber Schlüsse auf die Primär-

Tabelle 1. Substituenten R' und R'' der als Radikalfänger bei der Autoxydation untersuchten Derivate von Diphenylpicrylhydrazyl nach der allgemeinen Formel (12)

R'	R''
H	H
Cl	H
Cl	Cl
CH ₃	H
tert.-Butyl	tert.-Butyl
OCH ₃	H
OCH ₃	OCH ₃



X = tert.-butyl



reaktion der Autoxydation ziehen zu können, muß der Mechanismus der Inhibierung bekannt sein.

Am gründlichsten ist die Verwendung phenolischer Inhibitoren untersucht worden. Die Ergebnisse ver-

²⁹ W. VOGT, Dissertation, Mainz 1964.

³⁰ A. ROBERTSON und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 1578.

³¹ C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 198 (1949) 252.

³² P. GEORGE, E. K. RIDEAL und A. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 185 (1946) 288.

³³ P. GEORGE und A. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 185 (1946) 309.

³⁴ P. GEORGE, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 185 (1946) 337.

schiedener Autoren³⁵⁻³⁷ stimmen aber nicht überein. Man findet Angaben für die Reaktionsordnung in bezug auf den Initiator von 1 bzw. 1/2, Reaktionsordnungen in bezug auf den Inhibitor von -1 bzw. -1/2 und Reaktionsordnungen in bezug auf das Tetralin von 1 bzw. 3/2.

Die mit Phenolen inhibierte Autoxydation konnte daher nicht zur Feststellung der Startgeschwindigkeit und der Primärreaktion herangezogen werden.

Wir prüften einige stabile und gegen Sauerstoff beständige Radikale auf ihre Eignung als Radikalfänger bei Autoxydationsreaktionen³⁸.

Diphenylpicrylhydrazyl (12)³⁹ und die in Tabelle 1 angegebenen mono- bzw. disubstituierten Derivate reagieren unter Dehydrierung mit Hydroperoxiden⁴⁰, zum Teil auch mit reaktiven Kohlenwasserstoffen, und scheiden deshalb als geeignete Radikalfänger aus. Ebenso verhalten sich das Triphenylphenoxyl (13)⁴¹, das «Galvinoxyl» (14)⁴²⁻⁴⁴, das Sauerstoffbiradikal (15)⁴⁵⁻⁴⁶, das von uns synthetisierte Azyradikal (16)⁴⁰ und auch das Triphenylverdazyl (17)⁴⁷. Das Kohlenstoffradikal von KOELSCH (18)^{48, 49} ist bis jetzt das einzige stabile Radikal, das keine dehydrierenden Eigenschaften besitzt. Es reagiert nicht mit Hydroperoxiden und auch nicht mit Hydrochinon; es deaktiviert aber reaktive Radikale, es verhindert z.B. die radikalische Polymerisation. Mit diesem Radikal ist es auch gelungen, die Radikalbildungsgeschwindigkeit bei der thermischen Polymerisation des Styrols direkt zu messen. Bei Temperaturen über 50°C ist dieses Radikal aber gegen Sauerstoff nicht beständig und ließ sich deshalb nicht für unsere Zwecke verwenden.

Mit Hilfe stabiler Radikale konnte die Radikalbildungsgeschwindigkeit der Autoxydation bis jetzt noch nicht gemessen werden.

Die Primärreaktion der Autoxydation des Tetralins konnte aber durch ein kinetisch-analytisches Verfahren aus der Zeitabhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit ermittelt werden³⁸. Dieser Methode liegt die Überlegung zugrunde, daß sich der Primärschritt der Autoxydation, wenn er überhaupt meßbar ist, am stärksten zu Beginn der Reaktion bemerkbar machen muß.

Das Reaktionsschema der Autoxydation ergab für die Geschwindigkeit der Reaktion den Ausdruck der Gl. (9);

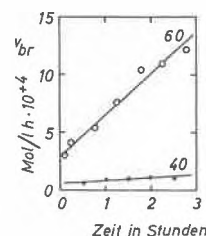


Abb. 5. Autoxydation von Tetralin bei 40 und 60°C. Reaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

dabei ist die Primärreaktion als Radikalbildungsvorgang berücksichtigt. Durch eine mathematische Umformung (bestimmte Integration und anschließende Differenziation) erhält man aus Gl. (9) die Beziehung (19)

$$v_{br} = \frac{K^2}{2} t + K \sqrt{[\text{ROOH}]_0 + \frac{v_p}{k_{st}}} \quad (19)$$

Danach ist die Reaktionsgeschwindigkeit (v_{br}) proportional der Zeit (t). Eine Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit muß eine Gerade ergeben; aus der Steigung ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante (K) zu ermitteln. Außerdem muß die Gerade einen Achsenabschnitt ergeben; dieser entspricht dem Summanden mit dem Wurzelausdruck. Die Größen in diesem Summanden können bis auf v_p bestimmt werden bzw. sind bekannt; die Geschwindigkeitskonstante (K) ergibt sich aus der Steigung der Geraden, die Zerfallskonstante (k_{st}) von Tetralinhydroperoxid ist bekannt³⁰, der zu Beginn der Messung vorliegende Hydroperoxidgehalt (ROOH_0) muß analytisch ermittelt werden. Das gelingt mit Hilfe sehr empfindlicher Analysemethoden: entweder kolorimetrisch mit Leukomethylenblau⁵⁰ oder polarographisch⁵¹, wobei 10^{-6} molare Lösungen noch brauchbare Resultate liefern. Damit sind alle Größen bis auf v_p bekannt. Aus dem Achsenabschnitt der Geraden im Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm läßt sich also die Größe der Geschwindigkeit der Primärreaktion (v_p) ermitteln.

In Abb. 5 ist für die Autoxydation von Tetralin bei 40 bzw. 60°C die Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt.

Aus solchen Versuchen ließen sich Werte für die Größe der Primärreaktion der Autoxydation des Tetralins errechnen. In Tabelle 2 sind Werte für verschiedene Reaktionstemperaturen angegeben.

Die aus den graphischen Darstellungen errechnete Summe von Anfangsperoxidgehalt und Primärreaktion ($\text{ROOH}_0 + v_p/k_{st}$) ist stets größer als der analytisch bestimmte Peroxidgehalt (ROOH_0) zu Beginn der Reaktion. Die Werte der Zerfallskonstanten des Tetralinhydroperoxids wurden nach ROBERTSON und WATERS³⁰ berechnet, und mit deren Hilfe wurde die Geschwindigkeit der Primärreaktion (v_p) errechnet.

Es sind sehr kleine Geschwindigkeiten, die nur dann zu beobachten sind, wenn die Peroxidkonzentration in

³⁵ D.S.DAVIES, H.L.GOLDSMITH, A.K.GUPTA und G.R.LESTER, *J. Chem. Soc. (London)* 1956, 4926.

³⁶ G.S.HAMMOND, C.E.BOOZER, C.E.HAMILTON und J.N.SEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3238.

³⁷ L.R.MAHONY und F.C.FERRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2345.

³⁸ L.DULOG, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 206.

³⁹ S.GOLDSCHMIDT und K.RENN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55 (1922) 628.

⁴⁰ G.BAUM, Dissertation, Mainz 1964.

⁴¹ K.DIMROTH, F.KALK und G.NEUBAUER, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2058.

⁴² G.M.COPPINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 501.

⁴³ M.S.KHARASCH und B.S.JOSHI, *J. Organ. Chem.* 22 (1957) 1435.

⁴⁴ P.D.BARTLETT und T.FUNAHASHI, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2596.

⁴⁵ N.C.YOUNG und A.CASTRO, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6208.

⁴⁶ D.KEARNS und S.EHRENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 739.

⁴⁷ R.KUHN und H.TRISCHMANN, *Mh. Chem.* 95 (1964) 457.

⁴⁸ C.F.KOELSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4439.

⁴⁹ S.L.SOLAR und R.M.LINQUIST, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4285.

⁵⁰ L.DULOG, *Z. analyt. Chem.* 202 (1964) 192.

⁵¹ L.DULOG, *Z. analyt. Chem.* 202 (1964) 258.

Tabelle 2. Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante (K), aus graphischen Darstellungen errechnete Summe von Anfangsperoxid-gehalt und Primärreaktion ($\text{ROOH}_0 + v_p/k_{st}$), analytisch bestimmter Anfangsperoxidgehalt (ROOH_0), Zerfallskonstante von Tetralinhydroperoxid (k_{st}) berechnet nach ROBERTSON und WATERS³⁰ und Geschwindigkeit der primären Radikalbildung (v_p) bei der Autoxydation von Tetralin mit Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur °C	K $\sqrt{\frac{\text{Mol}}{l} \cdot \frac{1}{h}} \cdot 10^{+2}$	$\text{ROOH}_0 + \frac{v_p}{k_{st}}$ $\frac{\text{Mol}}{l} \cdot 10^{+4}$	ROOH_0 $\frac{\text{Mol}}{l} \cdot 10^{+4}$	k_{st} $\frac{1}{h} \cdot 10^{+4}$	v_p $\frac{\text{Mol}}{l \cdot h} \cdot 10^{+8}$
80	12,9	1,32	0,50	64,8	53,1
70	6,14	0,84	0,34	23,5	11,8
60	2,67	1,26	0,60	7,96	5,3
40	0,811	0,56	0,13	0,745	0,32

der Größe von 10^{-5} Mol/l oder kleiner ist, also nur zu Beginn der Reaktion. Deshalb bereitet es auch so große Schwierigkeiten, die Primärreaktion nachzuweisen.

3. Mechanismus der Primärreaktion

Die Neigung eines Stoffes zur direkten Reaktion mit molekularem Sauerstoff, also zur Primärreaktion der Autoxydation, wird am besten durch die Radikalbildungsgeschwindigkeit der Primärreaktion gekennzeichnet, die ja von der nachfolgenden Kettenreaktion unabhängig ist. In Tabelle 3 sind Geschwindigkeiten der Primärreaktion der Autoxydation der untersuchten Verbindungen bei 50°C angegeben. Die Radikalbildungsgeschwindigkeit von Inden wurde nach Angaben von RUSSELL²² errechnet; der Wert für Styrol wurde aus eigenen Versuchen²⁷ und nach Angaben von MAYO²¹ berechnet, der Wert für *n*-Butylmethacrylat der gemeinsamen Arbeit mit VOGT²⁹ entnommen; der Wert für Tetralin wurde aus eigenen Versuchen³⁸ auf die Vergleichstemperatur interpoliert.

Inden ist die reaktionsfreudigste Verbindung, und Styrol reagiert immerhin noch 60 mal schneller als Butylmethacrylat bzw. Tetralin.

Der Mechanismus der Radikalbildung in der Primärreaktion kann nur bei solchen Verbindungen aufgeklärt werden, die eine genügend große und damit experimentell genau meßbare Geschwindigkeit haben, die durch die Primärreaktion ausgelöst wird.

Bei Inden formuliert RUSSELL²² aufgrund seiner kinetischen Versuche eine bimolekulare Reaktion von Inden mit molekularem Sauerstoff.

Tabelle 3. Geschwindigkeit der Primärreaktion der Autoxydation (v_p) verschiedener Verbindungen bei 50°C unter Sauerstoff

Substanz	v_p Mol/l · h
Inden	$2,08 \cdot 10^{-5}$
Styrol	$6,0 \cdot 10^{-7}$
<i>n</i> -Butylmethacrylat	$1 \cdot 10^{-8}$
Tetralin	$1 \cdot 10^{-8}$

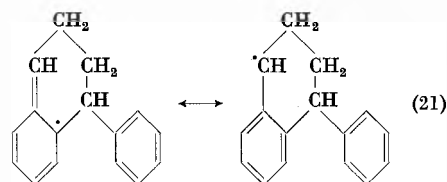
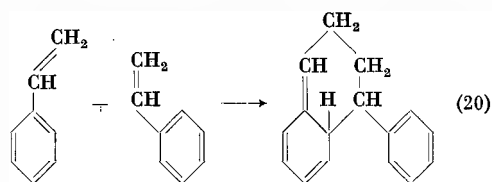
Unsere kinetischen Versuche am Styrol²⁷ ließen aber keinen einfachen Zusammenhang erkennen. Das ist aus Tabelle 4 zu ersehen.

Die Ordnung der Reaktion, bezogen auf den Partialdruck des Sauerstoffs, nimmt mit abnehmender Konzentration an Styrol ab; ebenso nimmt die Ordnung der Reaktion, bezogen auf die Styrolkonzentration, mit kleiner werdendem Sauerstoffpartialdruck ab.

Diese Befunde schließen eine bimolekulare Reaktion von Styrol und Sauerstoff unter Radikalbildung aus.

Eine befriedigende Deutung der thermischen Styrolautoxydation ist durch folgende Überlegungen möglich. Aus zwei Molekülen Styrol bildet sich ein Zwischenprodukt, das mit molekularem Sauerstoff unter Radikalbildung reagiert.

Ein solcher Mechanismus wird durch die Befunde der thermischen Polymerisation des Styrols gestützt und ergänzt^{52, 53}. MAYO⁵² fand unter den niedermolekularen Reaktionsprodukten der thermischen Polymerisation des Styrols einen großen Anteil von 1-Phenyltetralin. Daraus schließt er auf die Bildung eines dimeren Zwischenproduktes über eine Diels-Alder-Reaktion, wie es in Gl. (20) angegeben ist.



Dieses dimere Zwischenprodukt reagiert anschließend mit einem weiteren Styrolmolekül und wird dehydriert.

⁵² F.R.MAYO, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Moscow 1960, Papers and Summaries, Section II*, 11.

⁵³ R.R.HIATT und P.D.BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 1149.

Tabelle 4. Ordnung der Bruttoreaktion, bezogen auf den Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) und die Konzentration des Styrols (M) bei der thermischen Autoxydation des Styrols bei 50°C

M Mol/l	Ordnung bezogen auf p_{O_2}	p_{O_2} Torr	Ordnung bezogen auf M
8,45	0,34	730	1,78
6,23	0,27	290	1,57
4,26	0,20	100	1,40
2,11	0,11		

Dabei werden die Startradikale für die anschließende Polymerisation gebildet.

Die Reaktionsfähigkeit des dimeren Zwischenproduktes ist durch das Allylwasserstoffatom am Cyclohexadienring bedingt. Durch die Dehydrierung entsteht ein Radikal, das durch Mesomerie einen aromatischen Ring bildet, also in ein Benzylradikal übergeht und dabei die Resonanzenergie des aromatischen Ringes gewinnt, Gl. (21). Das Allylwasserstoffatom wird also sehr leicht mit dehydrierbaren Agenzien reagieren. MAYO⁵² erklärt so die sehr schnelle Entfärbung von Diphenylpicrylhydrazyl in Styrol, die 85 mal rascher erfolgt als die Radikalbildung der Polymerisation⁵⁴.

Da dieses Zwischenprodukt durch keine radikalischen Vorgänge gebildet wird, sondern z. B. durch eine Diels-Alder-Reaktion, wird seine Bildung auch durch Radikalreaktionen nicht beeinflusst. Es liegt nahe, das gleiche dimere Zwischenprodukt auch für den Startvorgang der thermischen Autoxydation anzunehmen.

Beim Startschritt der thermischen Autoxydation muß das Zwischenprodukt von molekularem Sauerstoff unter Radikalbildung dehydriert werden. Die Primärreaktion der Autoxydation des Styrols wäre also eine Dehydrierung durch molekularen Sauerstoff unter Radikalbildung.

Bei Inden konnten wir die dehydrierende Wirkung des molekularen Sauerstoffs, also den Angriff des Sauerstoffs in der Primärreaktion, an der aktivierten Methylen-Gruppe auf chemischem Wege beweisen³⁸. Ersetzt man die reaktiven Wasserstoffatome des Indens durch Deuterium, so ist die Autoxydationsgeschwindigkeit aufgrund des Isotopeneffektes viel kleiner als bei Inden. Ersetzt man die reaktiven Methylenwasserstoffatome des Indens durch zwei Methylgruppen, so zeigt dieses 1,1-Dimethylinden bei 50°C praktisch keine Sauerstoffaufnahme mehr; erst in Gegenwart eines radikalbildenden Initiators, z. B. Azodiisobutyronitril, ist eine Autoxydation des 1,1-Dimethylindens, das ja noch eine reaktive Doppelbindung enthält, möglich.

Damit dürfte gezeigt sein, daß beim Primärschritt der Autoxydation tatsächlich eine Dehydrierung einer CH-Bindung durch molekularen Sauerstoff erfolgt.

Eine weitere Verbindung mit reaktiver Methylen-Gruppe ist das Cycloheptatrien, das auch in reinem Zustand autoxydabel ist. Der Reaktionsverlauf ist noch nicht vollständig aufgeklärt; gesichert ist aber, daß das erste Reaktionsprodukt Wasserstoffperoxid ist. Das bedeutet, daß auch Cycloheptatrien unmittelbar mit molekularem Sauerstoff reagiert, also auch eine Primärreaktion der Autoxydation zeigt.

Die chemischen Befunde über die Leichtigkeit, mit der die Primärreaktion der Autoxydation abläuft, werden durch die Größe der Bindungsfestigkeiten bestätigt. Die Bindungsdissoziationsenergie der CH-Bindung in der Methylen-Gruppe von Cycloheptatrien und von Inden wird zu 53 bis 54 kcal/Mol angegeben^{6, 55}. Im Vergleich dazu beträgt die Dissoziationsenergie der H₃C-H-Bindung 101 kcal/Mol und die der Allyl-CH-Bindung 77 kcal/Mol⁵⁶. Die deutliche Herabsetzung der Bindungsdissoziationsenergie im Inden und Cycloheptatrien ist die Ursache für den besonders leichten Angriff des molekularen Sauerstoffs bei diesen Verbindungen.

Die Reaktionswärme einer dehydrierenden Radikalbildung durch molekularen Sauerstoff bei Olefinen wurde von URI⁵⁸ zu 30 bis 45 kcal/Mol berechnet. Die Primärreaktion der Autoxydation ist nach Angaben von INGOLD⁵⁹ um etwa 10 kcal stärker endotherm als die monomolekulare Hydroperoxidspaltung. Deshalb wird auch die radikalische Zersetzung der Hydroperoxide schon von sehr kleinen Konzentrationen an bestimmend für die Gesamtreaktion.

Nach URI⁵⁸ soll bei der Primärreaktion der Autoxydation auch der Elektronenaffinität des Sauerstoffs eine Bedeutung zukommen. Die Elektronenaffinität des molekularen Sauerstoffs ist nach MULLIKEN⁵⁷ aber sehr klein und beträgt nur etwa 0,15 eV, so daß ein großer Effekt dadurch nicht hervorgerufen werden dürfte. Wechselwirkungen organischer Moleküle mit molekularem Sauerstoff im Sinne von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen sind sehr schwach, es handelt sich dabei nur um Kontakt-Charge-Transfer-Komplexe⁶⁰. Trotz der energetisch sehr schwachen Wechselwirkung können diese Charge-Transfer-Komplexe als Vorstufen für den Primärschritt der Autoxydation angesehen werden, wie es HORNER⁶¹ für die Autoxydation aromatischer Amine diskutiert.

Die Primärreaktion der Autoxydation hat eine Parallele in der Dehydrierungsreaktion der Hydroaromaten durch Chinone⁶². Der erste Schritt dieser Dehydrierung

⁵⁴ K. E. RUSSEL und A. V. TOBOLSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5052.

⁵⁵ J. L. FRANKLIN und F. H. FIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2819.

⁵⁶ M. SWARC, *Chem. Rev.* 47 (1950) 75.

⁵⁷ R. S. MULLIKAN, *Physic. Rev.* 115 (1958) 2012 und 115 (1959) 1225, zitiert nach G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961, S. 44, 183.

⁵⁸ N. URI, siehe LUNDBERG⁴, S. 77.

⁵⁹ K. U. INGOLD, *J. Inst. Petrol.* 45 (1959) 244.

⁶⁰ H. TSUBOMURA und R. S. MULLIKAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5966.

⁶¹ L. HORNER, siehe LUNDBERG⁴, S. 179.

⁶² V. FRANZEN, *Reaktionsmechanismen*, erste Folge, Dr. Alfred Hüthig-Verlag GmbH, Heidelberg 1958, S. 25.

läuft nach REID und Mitarbeitern⁶³ in zwei Stufen ab; erst soll nach Gl. (22) eine homolytische Reaktion des Chinons (Q) und des Hydroaromaten (RH₂) erfolgen und anschließend nach Gl. (23) ein Ladungsübergang



Die Analogie zur Primärreaktion der Autoxydation ist in dem Reaktionsschritt nach Gl. (22) zu sehen. Ein wesentlicher Unterschied der Primärreaktion der Autoxydation und der Dehydrierung besteht in der Reakti-

vität der Hydroperoxyradikale, die leicht Kettenreaktionen auslösen, im Gegensatz zu den in dieser Hinsicht reaktionsträgen Semichinonen.

Die Primärreaktion der Autoxydation ist nach den geschilderten Ergebnissen eine Dehydrierung durch den molekularen Sauerstoff unter Radikalbildung. Diese primäre Radikalbildung erfolgt zwar nur in bescheidenem Maße, ist aber eine beständige Quelle freier Radikale für weitere Folgereaktionen. Bei dem Schutz organischer Verbindungen vor autoxydativen Einflüssen ist diese Reaktion nicht zu verhindern, sondern das Augenmerk ist auf die Desaktivierung der Radikale zu legen.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Sachbeihilfen und Herrn Professor Dr. W. KERN für seine großzügige Unterstützung.

⁶³ D. H. REID, M. FRAZER, B. B. MOLLOY, H. A. S. PAYNE und R. G. SUTHERLAND, *Tetrahedron Letters*, No 15 (1961) 530.

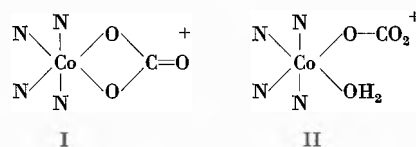
KURZE MITTEILUNGEN

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

Die Öffnung des Chelat-4-Ringes vom Tetrammincarbonat-Kobalt(III)-Ion*

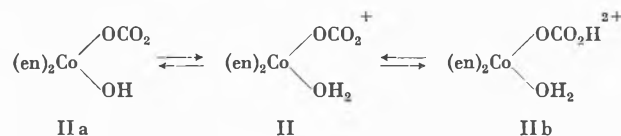
Das Kation $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+$, dessen rote Salze schon von S. M. JÖRGENSEN beschrieben worden sind¹, ist von A. WERNER mit einem Chelat-4-ring (I) formuliert worden². Die vier koordinierten Stickstoffatome N können natürlich auch chelatartig miteinander verbunden sein, wie z. B. im Äthylendiaminkomplex $(\text{en})_2\text{CoCO}_3^+$. Diese Salze werden oft für die Synthese von Bis-acido-tetramminkomplexen herangezogen, da sich die Carbonatgruppe leicht abspalten läßt. Bei Zugabe von Säure in wässriger Lösung erfolgt z. B. sofort Entwicklung von CO_2 unter Bildung des Diaquotetramminkomplexes.

In den letzten Jahren hat man am Vorhandensein des Chelatringes des in Wasser gelösten Komplexions zu zweifeln begonnen. Ein Vierring muß natürlich recht gespannt sein, wie es kürzlich durch die röntgenographische Strukturaufklärung des kristallisierten Tetrammincarbonatkobaltbromides³ tatsächlich demonstriert worden ist. Chelat-4-ringe entstehen denn auch bei der Komplexbildung in wässriger Lösung gewöhnlich nicht; so fungiert Acetat stets nur als einzähniger Ligand, und Carbonat fällt mit fast allen mehrwertigen Metallionen Niederschläge, weil es verschiedene Metallionen miteinander verknüpft, also brückenartig und nicht chelatartig koordiniert.



Deshalb erschien die Formulierung II wahrscheinlicher als I. Für das Vorliegen des Aquo-carbonatokomplexes II in Lösung sprach auch der beim Studium des Carbonataustausches mit ¹⁴C-Hydrogencarbonat gemachte Befund, daß kein Isotopeneffekt vorhanden ist⁴.

Durch Untersuchung des Kations $(\text{en})_2\text{CoCO}_3^+$ in der Strömungsapparatur (= St. A.) konnten wir nun aber eindeutig zeigen, daß nicht nur im festen Salz, sondern auch in der Lösung das ring-geschlossene Kation I vorliegt. Der offene Komplex II muß nämlich sowohl ein Protonendonator als auch ein Protonakzeptor sein:



Beim Alkalisieren und Acidifieren des Komplexes zeigt sich nun, daß dieser zwischen den pH-Werten 3 und 11 aprotisch ist.

* Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20. Februar 1965 in Bern.

¹ *Z. anorg. Chem.* 2 (1892) 279.

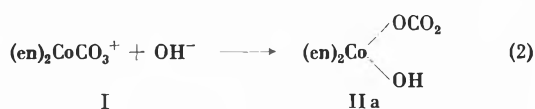
² *Z. physikal. Chem.* 12 (1893) 46.

³ G. A. BARCLAY und B. F. HOSKINS, *J. Chem. Soc.* 1962, 586.

⁴ Zusammenfassung und Neuinterpretation der Carbonataustauschkinetik: G. LAPIDUS und G. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1223.

Man darf allerdings nicht einfach mit einer starken Säure titrieren, wenn man das Fehlen der basischen Natur nachweisen will, da dabei rasche Zersetzung eintritt. Unsere St. A. erlaubt es, die Lösungen von Komplex und Säure sehr rasch zu mischen und innerhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ sec auch eine pH-Messung vorzunehmen⁵. Für einfache Protonierungsreaktionen genügt diese Zeit völlig, um ins Gleichgewicht zu kommen. Die Zersetzungsreaktion benötigt andererseits mehr Zeit, um auch nur merklich anzulaufen. Die Tatsache, daß der Bis-äthylendiamin-carbonatokomplex beim Acidifizieren in der St. A. keine Säure verbraucht, zeigt, daß er aprotisch ist und nicht die Struktur II haben kann. Der Säureverbrauch setzt erst ein, nachdem wir die Messung bereits vollzogen haben, und ist auf die Zersetzungsreaktion zurückzuführen.

Auch beim raschen Alkalisieren in der St. A. erfolgt kein Verbrauch des zugeströmten OH^- innerhalb der kurzen Zeit, die wir für die pH-Messung am frischen Gemisch benötigen. Der in der Lösung vorliegende Carbonatokomplex ist also auch kein Protodonator. Die Reaktion mit Alkalihydroxid ist vielmehr ein recht langsamer Vorgang gemäß Formulierung (2):



Man kann die Geschwindigkeit dieser Ringöffnung mit der St. A. sehr schön untersuchen, indem man etwa äquimolare Gemische von Komplex und NaOH nach verschiedenen Zeiten rasch-acidifiziert. Dabei wurden die Titrationskurven der Abb. 1 erhalten. Man beachte, daß für jeden Punkt dieser Kurven die alkalische Lösung des Komplexes mit einer HCl-Lösung passender Konzentration strömend gemischt und die pH-Messung am frischen Gemisch im Alter von nicht mehr als 5 msec vorgenommen worden ist. Die Kurven durchlaufen zwei Puffergebiete, indem im oberen ($pK = 8,75$) der nach Gl. (2) langsam entstandene Hydroxocarbonatokomplex in den Aquokomplex übergeht ($\text{IIa} \rightarrow \text{II}$) und im untern ($pK = 5,32$) der Aquocarbonato- in den Aquobicarbonatokomplex überführt wird ($\text{II} \rightarrow \text{IIb}$).

Daß das erste Proton an den Hydroxoliganden und das zweite an den Carbonatoliganden geht, erkennt man an der Stabilität der frischen Mischungen. Solche aus dem oberen Puffergebiet werden beim Altern nur langsam alkalischer, indem der pH-Anstieg erst nach etwa 1 sec bemerkbar wird. Der Verbrauch an H^+ , der diesen Anstieg bedingt, ist darauf zurückzuführen, daß sich der Aquokomplex in den Ringkomplex zurückverwandelt ($\text{II} \rightarrow \text{I}$) und aus dem Hydroxokomplex nachgeliefert wird. Die Halbwertszeit $\text{II} \rightarrow \text{I}$ beträgt bei pH 8,7 etwa 1 min.

Auch die frischen Mischungen aus dem untern Puffergebiet erhöhen das pH beim Altern, nur ist der Anstieg

⁵ G. SCHWARZENBACH, IUPAC-J. 5 (1962) 377.

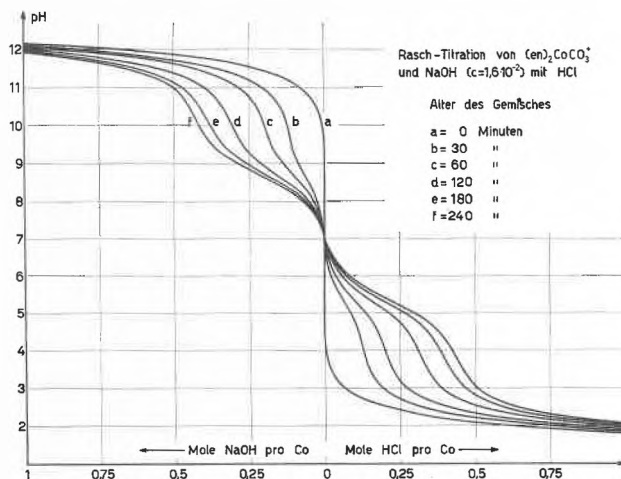
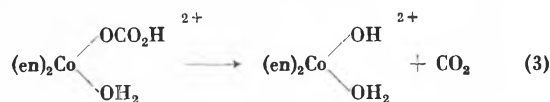
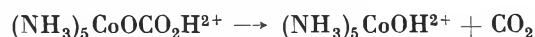


Abb. 1. Rasch-Titration von $(\text{en})_2\text{CoCO}_3^{2+}$ und NaOH (beide mit der Konzentration $c = 1,6 \cdot 10^{-2}$) mit HCl

sehr viel rascher und ist schon nach 10 bis 100 msec bemerkbar. Daß das pH steigt, beweist, daß das Protonierungsprodukt nach Gl. (3) CO_2 verliert, denn wenn sich der Chelatring zurückbilden würde, so müßte das pH fallen.



Reaktion (3) ist von etwa derselben Geschwindigkeit wie der Zerfall des protonierten Pentammincarbonatokomplexes



und wie der Zerfall der wahren Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). In allen drei Fällen wird dabei eine C-O-Bindung gesprengt⁶.

Die Breite obiger Puffergebiete liefert uns die Konzentration des Komplexes mit offenem Chelatring (Hydroxocarbonatokomplex) in den Gemischen von Komplex und NaOH, deren Alter auf Abb. 1 ebenfalls vermerkt ist. In Abb. 2 sind diese Öffnungsgrade als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Kurven zeigen, daß die Reaktion (2) bei den gewählten Konzentrationen von Komplex und NaOH ($c = 1,6 \cdot 10^{-2}$) offensichtlich zu einem mittleren Gleichgewicht führt. Dieses kann allerdings nicht abgewartet werden, da nach etwa 4 h in den alkalischen Lösungen freies Carbonat aufzutreten beginnt (Nachweis durch Fällung mit Ba^{2+}), also auch der Dihydroxokomplex in merklichen Mengen entsteht. Das experimentell zugängliche Stück der Abb. 2 kann man aber mit Gl. (4) darstellen und dann auf $t = \infty$ extrapolieren:

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{OH}^-] - k_2 \cdot [\text{IIa}], \quad (4)$$

⁶ H. TAUBE, J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 268, 75 (1953) 4099.

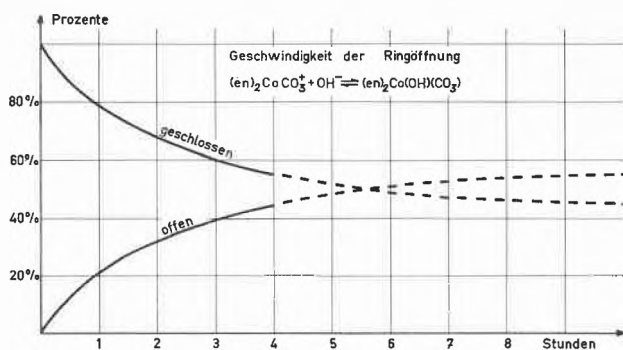
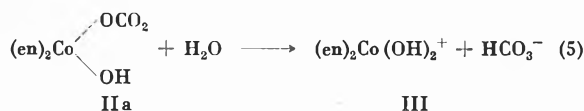


Abb. 2

wobei [I] und [IIa] die Konzentrationen der an (2) teilnehmenden Komplexe bedeuten. k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion von (2) und deren Verhältnis die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Abb. 3 vermerkt.

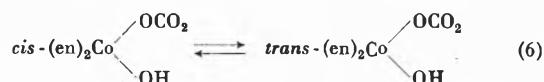
Man kann die Aquotisierung des Komplexes nach (5) dadurch verhindern, daß man die Ringöffnung nach (2) in Gegenwart von freiem Bicarbonat-Carbonat vor sich gehen läßt.



Wir konnten zeigen, daß bei einer HCO_3^- -Konzentration von etwa 10^{-2} nur wenige Prozente des Carbonatkomplexes in den Dihydroxokomplex übergehen, so daß die Gleichgewichtskonstante von (5) etwa 10^{-3} betragen muß.

Wenn man aber das Gleichgewicht der Reaktion (2) in Gegenwart von genügenden Mengen an freiem Car-

bonat-Bicarbonat abwartet, so findet man, daß ein großer Teil des *cis*-Hydroxocarbonatkomplexes sich in das *trans*-Isomere verwandelt. Man kann diese Isomerisierung optisch verfolgen, da sich die beiden Hydroxocarbonatkomplexe im Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden, während die *cis*-Form von IIa fast genau gleich absorbiert wie I. Derart wurde die Halbwertszeit des Übergangs von *cis* in *trans* [Reaktion (6)] zu etwa 9 Tagen ermittelt.



In Gegenwart von freiem Carbonat-Bicarbonat kann der Gleichgewichtszustand von (2) und (6) abgewartet werden, da (5) nicht in wesentlichem Ausmaß vor sich geht. Die Menge des Hydroxocarbonatkomplexes, der sich dabei bildet (Summe der Konzentrationen der beiden Isomeren), wurde mit Hilfe eines Kationentauschers ermittelt, durch welchen der ungeladene Hydroxocarbonatkomplex durchläuft, während die positiv geladenen Spezies der Komplexe zurückgehalten werden. Durch Kombination der Gleichgewichtskonstanten Ring $\rightleftharpoons$ *cis*-Hydroxocarbonatkomplex (Abb. 2) mit derjenigen des Gleichgewichtes Ring $\rightleftharpoons$ Isomerengemisch (Ionentauschermethode) ergibt sich auch das Gleichgewicht der Reaktion (6), womit auch die Halbwertszeit des Rückvorganges von (6) bekannt wird. Alle diese Daten sind in Abb. 3 enthalten. Durch Rasch-acidifizierung in der St.A. sind schließlich auch die *pK*-Werte der *trans*-Hydroxo- und *trans*-Aquocarbonatkomplexe bestimmt worden. Die erhaltenen Zahlen sind aber noch recht ungenau, da der mit dem Ionentauscher abgetrennte

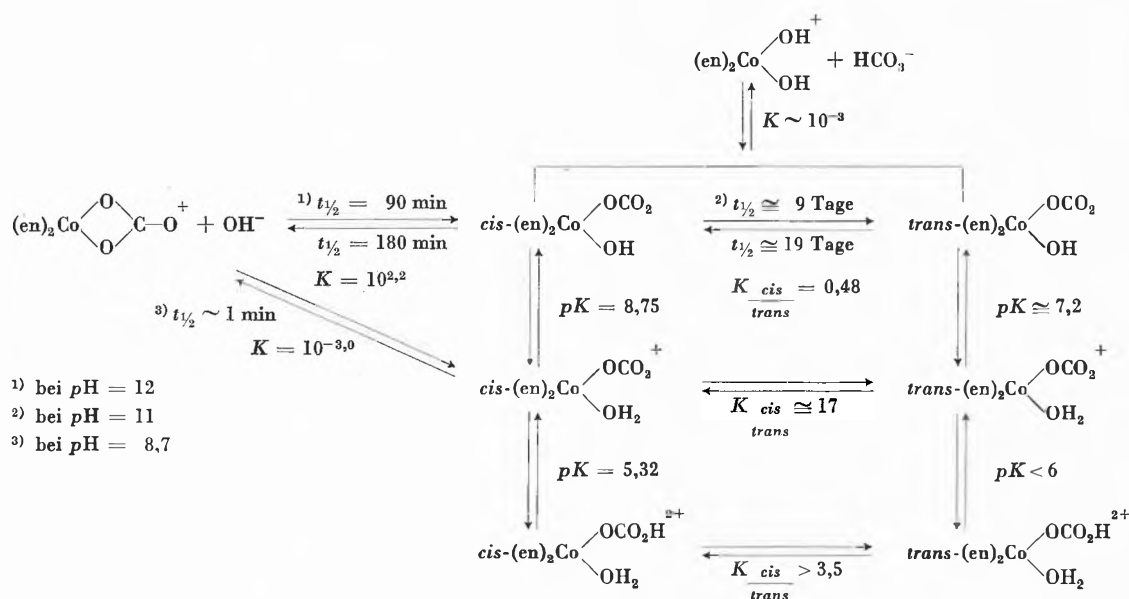


Abb. 3. Öffnung des Chelat-4-Ringes. Gleichgewichte und Halbwertszeiten (bei 20°)

Hydroxocarbonatokomplex neben der *trans*-Form auch etwas *cis*-Isomeres enthält und weil es nicht gelang, das noch vorhandene freie Bicarbonat völlig abzutrennen.

Es ist sicher, daß bei der Öffnung des Chelat-4-ringes in saurer Lösung der Angriff der Wassermolekel (Übergang I $\rightarrow$ II) am Kobalt erfolgt und die Ablösung von CO₂ nachträglich durch Bruch der O-C-Bindung vor sich geht, denn TAUBE konnte zeigen⁷, daß bei der Zersetzung

⁷ J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 4099.

des Tetrammincarbonatokomplexes mit Säure in Wasser mit ¹⁸O nur ein einziger markierter Sauerstoff in den Komplex eintritt. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß die Ringöffnung auch in alkalischer Lösung (Reaktion 2) durch Anlagerung des OH⁻-Ions an das Metallatom vor sich geht.

H. SCHEIDEGGER und G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Chronique Chronik Cronaca



Zum 70. Geburtstag von Prof. Dr. Charles Gränacher

Am 14. April feierte Professor Dr. CHARLES GRÄNACHER, ehemals Direktor der Ciba AG und Leiter ihrer wissenschaftlichen Laboratorien für Textilhilfsprodukte, Cellulosechemie und Schädlingsbekämpfungsmittel, seinen 70. Geburtstag.

Der Jubilar begann sein Chemiestudium 1914 an der Universität Zürich unter Nobelpreisträger Professor WERNER und habilitierte sich bereits 1920 an der gleichen Hochschule mit einer Arbeit über die Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe mittels Stickstoffdioxid. Dem jungen Gelehrten war es dabei dank einer originellen Methode gelungen, die Kohlenwasserstoffe ohne allzu starken Abbau in Fettsäuren überzuführen, ein Problem, dem in Zeiten der Fettstoffverknappung große Bedeutung zukommt. In den darauffolgenden Jahren entfaltete der junge Hochschuldozent eine rege Forschungstätigkeit, die 1924 in der Ernennung zum Professor ihre Anerkennung fand. Gemeinsam mit J. V. DUBSKY führte Professor GRÄNACHER die ersten Mikroanalysen in der Schweiz aus. Große Beachtung fanden auch seine Arbeiten über Glyoxalone und Glyoxalidone als Anhydridformen von Aminosäurederivaten. Diese Arbeitsrichtung führte ihn zur Eiweißchemie, auf

welchem Gebiet er u. a. eine neue Abbaumethode durch Alkoholyse der Proteine bei höherer Temperatur entwickelt hat. Den älteren Eiweißchemikern dürfte Professor GRÄNACHER aber besonders bekannt sein durch seine umfassende Monographie «Konstitutionsaufklärung der Proteine», erschienen 1929 im *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*.

Die mikroanalytische Tätigkeit und die Ausarbeitung eines Verfahrens zur waschechten Färbung von Cellulose durch Verätherung mit *p*-Nitrobenzylchlorid, Reduktion und Kuppelung brachten Professor GRÄNACHER in Beziehung zur Ciba, und am 1. Oktober 1929 trat er in den Forschungsstab dieses Unternehmens ein. Er befaßte sich dort zuerst mit den Textilhilfsprodukten und brachte diese Abteilung aus bescheidenen Anfängen innerhalb relativ kurzer Zeit zur heutigen Bedeutung. Eine größere Zahl wichtiger Produkte wurde unter seiner Leitung geschaffen. Aber auch auf dem Farbstoffgebiet hat sich Professor GRÄNACHER erfolgreich betätigt. Nach dem Kriege wurde ihm die stellvertretende Leitung der wissenschaftlichen Abteilung des gesamten Farbendepartementes übertragen. Darüber hinaus ist er auch verantwortlich für den Aufbau der Forschung auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfungsmittel. Die großen Verdienste um die Ciba fanden darin ihre Würdigung, daß Professor GRÄNACHER 1937 zum Prokuristen, 1942 zum Vizedirektor, 1946 zum stellvertretenden Direktor und 1948 zum ordentlichen Direktor ernannt wurde. 1960 ist er in den Ruhestand getreten, bleibt aber als Mitglied des Verwaltungsrates weiterhin mit dem Unternehmen, das ihm so viele wichtige Impulse verdankt, verbunden.

Otto-Naegeli-Preis. Der Otto-Naegeli-Preis in der Höhe von 100 000 Franken wurde an Prof. Dr. E. F. LÜSCHER und Frau Dr. M. BETTEX-GALLAND, Theodor-Kocher-Institut, Bern, verliehen, in Anerkennung der vorbildlichen Gemeinschaftsarbeit in den letzten Jahren, durch die wesentliche Beiträge zur Kenntnis der Blutgerinnung geliefert wurden. In ausgedehnter experimenteller Arbeit haben die beiden Preisträger durch die Auffindung wichtiger Faktoren bei der Bildung des Plättchenpfropfes Neuland beschritten und einen bisher unbekannten kontraktilen Eiweißkörper, das Thrombosthenin, entdeckt, was für die Erkennung von Störungen der Blutgerinnung eine größere Bedeutung erlangt und das Verständnis für diese Krankheiten vertieft hat.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat ernannte Dr. ALFRED FRÖHLICHER zum ordentlichen Professor für allgemeine Mathematik und Geometrie.

Universität Neuenburg. Dr. WILLY FORM wurde zum außerordentlichen Professor für Struktur-Metallurgie ernannt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 22. April: Prof. H. PRIMAS (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich), Was sind Elektronen? – 6. Mai: Dr. G. SCHETTY (J. R. Geigy AG, Basel), Die Bedeutung sterischer Fragen bei Chrom- und Kobaltkomplexfarbstoffen. – 20. Mai: Prof. Dr. W. D. OLLIS (Department of Chemistry, The University, Sheffield/England), Modern Aspects of Structure Determination.

Photographisches Kolloquium der ETH. 29. April: Dr. R. SCHMITT (Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg) Kernspurephotographie – ein Überblick (Titel noch nicht definitiv). – 13. Mai: Redner und Thema noch nicht bestimmt. – 20. Mai: Prof. Dr. V. RONCHI (Istituto Nazionale di Ottica, Arcetri-Firenze), Thema noch nicht bestimmt.

Société chimique de Genève. 30 avril: Dr. K. VÖGLER (Hoffmann-La Roche & Cie, Bâle), La chimie des polymyxines. – 14 mai: Séance de communications. 1. A. VAN DER WYK (Université de Genève), Une énigme de géochimie nucléaire. 2. P. BAUDET et M. CALIN (Université de Genève), Une nouvelle réaction du diazométhane. 3. D. MONNIER, Ed. MARTIN et W. HAERDI (Université de Genève), Etude du dosage de traces de manganèse dans les cristaux de iodures alcalins.

Section de chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 28 avril: Dr. K. VÖGLER (Hoffmann-La Roche & Cie, Bâle), La chimie des polymyxines (17 h 30, Ecole de Chimie, Lausanne).

Fortbildungskurs für Apotheker. Der kantonal- und stadt-zürcherische Apothekerverein und die Pharmazeutische Gesellschaft Zürich veranstalten wiederum einen Fortbildungskurs für Apotheker mit dem Thema «Arzneimittelprüfung». Das Programm sieht zwei Kursabende im pharmazeutischen Institut der ETH vor: Am 13. Mai 1965 wird Prof. Dr. H. FLÜCK über «Die Prüfung der Arzneidrogen» referieren, und am 8. Juli 1965 spricht Prof. Dr. P. SPEISER über «Die Prüfung der Arzneiformen». Die Leitung hat Prof. Dr. J. BÜCHI. Anmeldungen sind bis zum 1. Mai 1965 erbeten an das Praktikantenamt der ETH, Clausiusstrasse 1, 8006 Zürich. Das Kursgeld beträgt Fr. 20.–.

Detergentien im Wasser. Zu diesem Thema veranstaltet die CEBEDEAU am 31. Mai 1965 in Lüttich (Belgien) eine Tagung, auf der alle bisher von der Vereinigung erarbeiteten Resultate auf dem Gebiet der Detergentienkontrolle im Zusammenhang mit der Wasserverschmutzung erörtert werden sollen. Auskunft erteilt CEBEDEAU, 2, rue A. Stévant, Lüttich (Belgien).

Internationales Symposium über Vakuum-Metallurgie. Dieser Kongress wird veranstaltet von der Société Bénéluxienne de Métallurgie und der Société Belge de Vacuologie et de Vacuo-Technique und findet vom 14. bis 18. Juni 1965 in Brüssel statt. Auskunft erteilt M. WINAND, Secrétaire, Colloque International de Métallurgie sous vide, Université Libre de Bruxelles, Service Métallurgie-Electrochimie, 50, avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles 5 (Belgien).

Internationales Symposium über Arbeitsmethoden im Hot Labor. Die Europäische Atomenergieagentur und Euratom veranstalten dieses Symposium vom 15. bis 18. Juni 1965 in Grenoble (Frankreich). Anfragen sind zu richten an das Secrétariat, European Nuclear Energy Agency, 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

Kautschuk-Kongress in München. Die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft veranstaltet vom 8. bis 11. Juni 1965 im Deutschen Museum in München in Verbindung mit ihrer Hauptversamm-

lung eine Internationale Vortragstagung, in der Kautschukexperten aus elf Ländern des Westens und Ostens in etwa 60 Fachvorträgen über neue Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des Kautschuks referieren werden. Der Kreis der Themen reicht von einem Überblick über die jüngsten Entwicklungen bei den verschiedenen Synthesekautschuktypen über die Verwendung von Chemiefasern, Fragen der Vulkanisation und Erläuterungen neuer Prüfmethode bis zu dem weiten Feld der Anwendungstechnik. Hierbei wird die Entwicklung von Autoreifen einen besonders breiten Raum einnehmen. Näheres ist zu erfahren durch Dr. H. L. FLEIGE, Public Relations, Chemische Werke Hüls AG, D-4370 Marl, Kreis Recklinghausen (Deutschland).

VII. Internationaler Glaskongress. Anlässlich des VII. Internationalen Glaskongresses, der vom 28. Juni bis 3. Juli 1965 in Brüssel stattfindet, wird eine bemerkenswerte Ausstellung vorbereitet mit dem Thema «Das Glas von morgen», an der sich ein Großteil der Glasfabriken aller Länder beteiligen wird. In erster Linie sollen dort die letzten Forschungsergebnisse und Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Glasfabrikation gezeigt werden. Die neuen Forschungsrichtungen in der Glasindustrie werden je länger je mehr für weite Industriekreise von Wichtigkeit, neuestens u. a. auch für die Raumschiffahrt, die Lasertechnik, die Medizin und vor allem auch für die chemische Forschung und Industrie. Die Ausstellung ist vom 26. Juni bis 15. August 1965 geöffnet. Auskunft erteilt das Institut National du Verre, 24, rue Dourlet, Charleroi (Belgique).

Internationale Konferenz über hohe Drucke. Vom 2. bis 6. August 1965 wird in Creusot (Saône-et-Loire, Frankreich), eine internationale Konferenz über physikalische und chemische Effekte hoher Drucke stattfinden. Unter andern werden folgende Themen behandelt: Mechanische und metallurgische Materialeigenschaften, Eigenschaften fluider Phasen und intermolekulare Wechselwirkung, Chemische Reaktionskinetik, Feststoffe unter sehr hohem Druck, Biologische Phänomene unter hohen Drucken. Der Ablauf der Konferenz wird dem der bekannten Gordon-Konferenzen ähnlich sein. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Interessenten wenden sich an Professor B. VODAR, CNRS., BB 30, Bellevue (Seine-et-Oise, France).

Abwasserbiologischer Herbstkurs. Vom 4. bis 8. Oktober 1965 findet an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein abwasserbiologischer Fortbildungskurs unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN statt. Das Thema lautet: «Verwertung und Beseitigung von häuslichen und industriellen Abwasser-Schlamm». Die Kursgebühren betragen inklusiv Fahrtkosten für die Exkursionen DM 80.–. Das Programm und die Unterlagen für die Anmeldung sind zu beziehen bei Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayrische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstrasse 37, München 22, Deutschland.

Kolloquium über die Anwendung von Radiosotopen bei der Unkrautbekämpfung. Die UNO-Organisation für Ernährung und Landwirtschaft (FAO) und die Internationale Atomenergie-Agentur veranstalten diese Tagung vom 25. bis 29. Oktober 1965 in Wien. Interessenten wenden sich an den Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstrasse 55, 3003 Bern, Telefon (031) 615054.

International Chemical & Petroleum Engineering Exhibition. Diese Ausstellung findet vom 15. bis 24. Juni 1966 in Olympia, London statt. Auskunft durch Press Office, F. W. Bridges & Sons Ltd., Commonwealth House, 1–19 New Oxford Street, London W. C. 1.

Ciba AG. Die Verkaufsumsätze im Kundengeschäft des Gesamtkonzerns beliefen sich im Jahre 1964 auf 1692 Mio. Franken und waren um 13,4% höher als im Vorjahr. Die Warenverkäufe des Stammhauses Basel sind von 538 Mio. Franken auf 614 Mio. Franken oder um 14,3% angestiegen. Die Konzernsertragnisse haben ebenfalls zugenommen. Der Reinertrag für das Geschäftsjahr 1964 beträgt nach Vornahme der ordentlichen und außerordentlichen Abschreibungen und Rückstellungen Fr. 36 925 642.- (im Vorjahr 32 056 512.-). Der Verwaltungsrat stellte der 81. ordentlichen Generalversammlung Antrag auf Ausschüttung einer Dividende von brutto Fr. 100.- pro Aktie (im Vorjahr Fr. 90.-). Sodann schlug er vor, Fr. 8 000 000.- der Wohlfahrtsstiftung der Ciba, Fr. 500 000.- der Stiftung der Ciba für naturwissenschaftliche, medizinische und technische Forschung und Fr. 500 000.- dem Fonds für Spenden und Vergabungen zuzuweisen. Es ist vorgesehen, das Aktienkapital von gegenwärtig Fr. 120 000 000.-, aufgeteilt in 240 000 Namenaktien zu Fr. 500.- nominell, durch Ausgabe von 40 000 neuen auf den Inhaber lautenden Aktien zu Fr. 500.- nominell auf Fr. 140 000 000.- zu erhöhen. Die neuen Inhabertitel, dividendenberechtigt ab 1. Januar 1965, sollen den bisherigen Aktionären in Verhältnis von sechs alten Aktien zu einer neuen Aktie zum Ausgabekurs von Fr. 1250.- pro Aktie zur Zeichnung angeboten werden. Ferner wird die Ausgabe einer Wandelanleihe im Betrage von Fr. 48 000 000.-, verzinslich zu 4½%, in Aussicht genommen. Die Wandelanleihe wird ebenfalls den bisherigen Aktionären zur Zeichnung angeboten.

J.R. Geigy AG. Die Jahresrechnung ergibt einen Reingewinn von 17,69 Mio. Franken gegenüber 15,54 Mio. pro 1963. Einschließlich Saldoavtrags vom Vorjahr von 2,05 Mio. Franken stehen der Generalversammlung 19,74 Mio. Franken zur Verfügung. Der Konzernumsatz für das Jahr 1964 bewegt sich in der Größenordnung von 1,57 Mrd. Franken und liegt 21% über dem Vorjahr. Der Generalversammlung wurde auf dem Aktienkapital von 51 Mio. Franken die Ausschüttung einer Dividende von 32 Franken pro Aktie zu nominell 200 Franken vorgeschlagen. Dies entspricht der letztjährigen Dividende von 120 Franken auf dem früheren Nennwert der Aktie von 750 Franken. Den sozialen Fonds, denen vor der Saldierung des Reingewinns bereits namhafte Beiträge zugewiesen wurden, soll wiederum eine Zuwendung von 2 Mio. Franken gemacht werden. Ferner wurde beantragt, außer einer Zuweisung an die freien Reserven von 2 285 800 Franken eine Rückstellung für Extraabschreibungen auf Betriebsstätten, Tochtergesellschaften und Beteiligungen von 3,5 Mio. Franken vorzunehmen. Auf neue Rechnung sollen 2,51 Mio. Franken vorgetragen werden. Es wurde ferner beschlossen, das Aktienkapital von 51 Mio. Franken um 2 Mio. auf 53 Mio. Franken zu erhöhen, zwecks Sicherstellung des Wandelrechtes für eine in einem späteren Zeitpunkt auszugebende Wandelanleihe in der Größenordnung von 35 Mio. Franken, sowie einer weiteren Erhöhung des Aktienkapitals von 53 Mio. um 17 Mio. auf 70 Mio. Franken.

Sandoz AG. Der Konzernumsatz erreichte im Jahre 1964 1077 Mio. Franken (Vorjahr 910 Mio.), die Steigerung beträgt 18%. Der Umsatz des Stammhauses beläuft sich auf 439 Mio. Franken (Vorjahr 376 Mio.) und ist um 17% angewachsen. Der Reingewinn des Jahres 1964 erhöhte sich um 14% auf 29,1 Mio. Franken (Vorjahr 25,6 Mio.). Von dem im April 1964 von 75 auf 100 Mio. Franken erhöhten Grundkapital, das für das ganze Jahr 1964 genüßberechtigt ist, soll wiederum eine Dividende von Fr. 100.- pro Aktie ausbezahlt werden. Diese Ausschüttung bedeutet für die Gesellschaft eine Mehrleistung von 5 Mio. Franken gegenüber dem Vorjahr. Der Verwaltungsrat

beantragte außerdem, 6 Mio. Franken der Reserve für Auslandsengagement (Vorjahr 4 Mio. Franken) zuzuweisen. Ferner sollen für die Sandoz-Stiftung zur Förderung der medizinisch-biologischen Wissenschaften Fr. 150 000.-, für den Ferienfonds der Sandoz AG Fr. 100 000.- sowie als Vergabungen für gemeinnützige Zwecke Fr. 500 000.- (die letzten drei Beträge wie im Vorjahr) ausgesetzt werden.

Du Pont de Nemours & Company. Dem Jahresbericht dieser Firma ist zu entnehmen, daß sie im vergangenen Jahr bei einem Gesamtumsatz von 2761 Mio. Dollar 39 Mio. Dollar für die Grundlagenforschung aufgewendet hat. In diesem Betrag sind die Kosten für Labors und deren Ausrüstung nicht inbegriffen.

Projekt einer Forschungsanlage für Hochenergiephysik an der ETH. In nächster Nachbarschaft des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung in Würenlingen, nur durch die Aare getrennt, soll eine Forschungsanlage für einen 500-Millionen-Elektronenvolt-Beschleuniger von hoher Intensität gebaut werden. Die geplante Forschungsanlage soll nicht nur ein Institut der ETH sein, sondern als ein nationales Forschungs- und Schulungszentrum allen Hochschulen des Landes dienen. Der Planungsgruppe der ETH ist ein schon lange angestrebter Durchbruch im Beschleunigerbau gelungen. Die projektierte Anlage wird neue Perspektiven für die Strahlenbiologie und die Strahlentherapie in der Anwendung hochbeschleunigter schwerer Teilchen, Protonen und insbesondere negativer Pionen erschließen.

Forschungszentrum für Anstrichprobleme. Im Rahmen der allgemeinen Entwicklung des Gebietes der Lacke hat die Montecatini in Codogno in der Poebene, neben einem sehr modernen Herstellungswerk, ein Studienzentrum für die angewandte Forschung über Lacke gegründet. Das Zentrum besteht aus drei verschiedenen Gebäuden und erstreckt sich über 3000 m². Es arbeiten dort über 100 Fachleute. Zu den Forschungsarbeiten gehören die Vorbereitung der Unterlagen, die Herstellung, der Anstrich und die Nachprüfung des fertigen Produktes. Es finden die modernsten Verfahren Anwendung wie Gaschromatographie, UV- und IR-Spektroskopie, Osmometrie, Viskositätsmessungen mit Rotationsviskosometern, die verschiedene Geschwindigkeitsverhältnisse haben, Farbenmessung, Stereomikroskopie usw. Besonders erwähnenswert sind die Vorrichtungen für die beschleunigte Alterung, mittels welcher die verschiedensten Verschlechterungsbedingungen reproduziert werden können.

Errichtung einer Produktionsanlage für Äthylen-Propylen-Kautschuk. Die Farbwerke Hoechst AG und die Chemischen Werke Hüls AG haben einen Vertrag geschlossen, nach dem die Farbwerke Hoechst eine Produktionsanlage für einen von beiden Firmen gemeinsam entwickelten Kautschuk auf Äthylen-Propylen-Basis errichten werden. Für die Anlage mit einer Jahreskapazität von 12 000 t wird mit einer Bauzeit von etwa 18 Monaten gerechnet.

Die Werbung für pharmazeutische Produkte. Das Reklamewesen für pharmazeutische Produkte ist Regelungen unterworfen, die von Land zu Land variieren. Diese Bestimmungen waren Gegenstand einer Untersuchung der Spezialkommission für chemische Produkte der OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) in den 21 Mitgliedstaaten. Das Resultat dieser Studie wurde nun in Form von vergleichenden Tabellen veröffentlicht unter dem Titel *Publicité des Produits Pharmaceutiques*. Adresse: OCDE, Château de la Muette, 2, rue André-Pascal, Paris 16^e (France).

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

Protokoll der 46. Generalversammlung

Samstag, den 6. Februar 1965, 17.30 Uhr, im großen Hörsaal des Instituts für organische Chemie der Universität Basel

Zu der an die Wintertagung anschließenden Generalversammlung 1965 sind laut Präsenzliste 31 Mitglieder erschienen. Die den Mitgliedern mit der Einladung vom 5. Januar 1965 zugegangene Traktandenliste wird unter dem Vorsitz von Präsident Dr. MAX LÜTHI in gewohnt speditiver Weise wie folgt abgewickelt:

1. Das Protokoll der 45. Generalversammlung vom 29. Februar 1964 (siehe *Chimia* 18 [1964] 147) wird genehmigt.
2. Die Berichte des Verbandes, des Sekretariates und der Redaktion der *Chimia* (siehe *Chimia* 19 [1965] 50) werden genehmigt.
Das Andenken an die im Berichtsjahr verstorbenen Mitglieder wird in der üblichen Weise geehrt.
3. Rechnungsablage: Die Jahresrechnung 1964, welche aus Ersparnisgründen diesmal nicht gedruckt worden ist, wird vervielfältigt an die anwesenden Mitglieder verteilt. Wie der Vorsitzende dazu bemerkt, wird die Herausgabe der *Chimia*, für deren ständigen Aufschwung er dem Redaktor, Prof. Dr. H. NITSCHMANN, und der Leiterin des Redaktionssekretariates, Frau TH. BUSER, einen besonderen Dank ausspricht, immer teurer. Demgemäß mußten, entsprechend dem Budget zum Ausgleich der Betriebsrechnung der *Chimia* für das Rechnungsjahr 1964 Fr. 11000.- dem Zeitschriftenfonds entnommen werden.
Als Vertreter der Rechnungsrevisoren verliest E. STILLI, dipl. Chem., den Revisorenbericht vom 29. Januar 1965. Gemäß Antrag der Rechnungsrevisoren wird darauf die Jahresrechnung 1964 unter Verdankung und Décharge-Erteilung an den Kassier, W. BURRI, dipl. Chem., einstimmig genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1965: Zu dem mit der Jahresrechnung 1964 verteilten Budget für 1965 erklärt der Vorsitzende, daß die Kosten für die Herausgabe der *Chimia* sich im laufenden Jahre nochmals erhöhen werden, u. a. wegen erneuter Aufschläge auf den Herstellungspreisen. Für das zu erwartende Betriebsdefizit der *Chimia* kann der Zeitschriftenfonds nicht ewig einspringen.
Gemäß Antrag des Vorstandes wird daraufhin ohne Diskussion einstimmig beschlossen, für 1965 den Jahresbeitrag der ordentlichen Mitglieder um Fr. 5.- auf Fr. 35.- zu erhöhen, die Jahresbeiträge der Studentenmitglieder mit Fr. 15.- und der Firmenmitglieder mit Fr. 100.- jedoch unverändert zu belassen.

5. Tätigkeit 1965 und Ausblick auf weitere Tätigkeit:

- 5.1. PD Dr. W. JENNY, Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des SchV gibt zu dem in Vorbereitung befindlichen Veranstaltungsprogramm folgende Hinweise: Sommer 1965: Besuch der neuen EMPA in Dübendorf; 1966: ILMAC III, 17. bis 22. Oktober; 1967: 3. Internationales Symposium über Farbenchemie
4. Symposium über makromolekulare Stoffe.

- 5.2. Präsident Dr. M. LÜTHI ergänzt dazu, daß die ILMAC III eigentlich für 1965 vorgesehen war, wegen der INTERKAMA (Düsseldorf) jedoch um ein Jahr verschoben wurde. Um für später wieder in den ursprünglich vorgesehenen dreijährigen Turnus zurückzukehren, sind die ILMAC IV für 1968 und die ILMAC V für 1971 vorgesehen.

Anregungen aus dem Mitgliederkreis zum Veranstaltungsprogramm des SchV sind im übrigen jederzeit willkommen und können dem Präsidenten auch außerhalb der Generalversammlung mitgeteilt werden.

6. Statutarische Wahlen: Mit Ausnahme von Dr. P. CASTAN, Genf, welcher bereits während der letzten Amtszeit wegen Arbeitsüberlastung aus dem Vorstande zurückgetreten ist, liegen keine Demissionen vor. Für die vorerwähnte Vakanz wird Prof. Dr. EUGEN GROB, Extra-Ordinarius für pflanzliche Biochemie am Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern, zur Wahl in den Vorstand vorgeschlagen. Andere Nominationen werden auch aus der Versammlung nicht gemacht. Nachdem vorerst Dr. MAX LÜTHI auf Antrag von Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER für eine weitere Amtsdauer mit Akklamation bestätigt worden ist, werden in gleicher Weise die bisherigen Mitglieder des Vorstandes, ergänzt durch Prof. Dr. E. GROB als dessen neues Mitglied, und der Kammer sowie die Rechnungsrevisoren für die Amtsperiode 1965/68 in globo wiedergewählt:

7. Verschiedenes: Das Wort wird nicht verlangt.
Schluß der Generalversammlung 17.54 Uhr.

Am nachfolgenden Jahresessen im «Zunftthaus Zum Schlüssel», welches durch einen vom SchV offerierten Apéritif eingeleitet wurde, konnte Präsident Dr. MAX LÜTHI wiederum eine stattliche Anzahl von Mitgliedern und Gästen, teilweise von ihren Damen begleitet, begrüßen. Ein von der jungen Garde der Lälli-Clique dargebotener Ohrenschmaus unterstrich das Basler Lokalkolorit in eindrucklicher Weise und erwies sich als vergnüglicher Beitrag zur Abrundung des angeregt verlaufenen Abends.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société suisse pour l'étude des traitements
thermiques (SSETT)

Association suisse pour l'essai des matériaux (ASEM)

Journée de conférences du 7 décembre 1964 à Lausanne

ALEXANDRE RABEY (ingénieur divisionnaire à la direction des
Acieries de Pompey, Pompey Meurthe-et-Moselle, France),
L'austénite résiduelle dans les aciers cimentés

La présence d'austénite résiduelle dans la couche extérieure de pièces cimentées a pris, ces dernières années, une importance accrue en raison de l'emploi, de plus en plus fréquent, de la cémentation gazeuze, aux dépens de la cémentation solide en caisse, généralement suivie d'une double trempe.

Les nouvelles techniques de cémentation gazeuze présentent les avantages de rapidité de travail, de régularité des résultats et offrent la possibilité d'un réglage précis de la teneur en carbone et de la profondeur de la couche cimentée.

La cémentation gazeuze permet en même temps de tremper directement les pièces cimentées à la sortie du four, réduisant ainsi les déformations à la trempe et supprimant les risques de décarburation.

Simultanément les températures de trempe plus élevées ainsi pratiquées et la possibilité de réaliser des teneurs plus fortes en carbone favorisent la présence d'austénite résiduelle et expliquent l'intérêt accru manifesté pour le choix d'aciers mieux adaptés aux nouvelles techniques de la cémentation.

La présence d'austénite résiduelle en excès est indésirable, car elle réduit la dureté de la couche cimentée, diminue sa résistance à l'usure et à la fatigue et risque de provoquer des criques, écaillages et même la rupture des pièces, en cas de décomposition en martensite, par suite d'échauffement ou d'écrouissage en service.

La présence d'austénite résiduelle peut se déduire de l'examen des courbes *ttt* (temps - température - transformation) de l'acier considéré pour des teneurs en carbone de la couche cimentée. Elle dépend en particulier de la température de début de formation de la martensite à partir de l'austénite, dite température *Ms* et de la température de la fin de la transformation de la martensite - *Mf*.

Toutes les fois que la température *Mf* se situera au-dessous de l'ambiante, il y aura présence d'austénite, à moins que la pièce cimentée ne soit portée à une température très basse par immersion dans la neige carbonique ou dans l'azote liquide. Une décomposition, généralement partielle, de l'austénite peut également être obtenue par un ou plusieurs revenus pratiqués immédiatement après la trempe.

Les températures *Ms* et *Mf* peuvent être déduites de la composition chimique de l'acier à l'aide de formules proposées par divers auteurs. En appliquant ces formules, toutes plus ou moins exactes, il convient d'attacher une importance particulière à la teneur en carbone de la couche cimentée. Dans le cas de teneurs en carbone inférieures à l'eutectoïde (hypoeutectoïde) la température de trempe n'exerce pas d'action notable sur *Ms* et *Mf* et n'a donc pas d'influence sur l'austénite résiduelle. Par contre si la teneur en carbone est supérieure à l'eutectoïde (hypereutectoïde) les températures de trempe croissantes mettent en solution des quantités plus grandes de carbures et favorisent la présence d'austénite résiduelle.

Dans l'évaluation de la teneur eutectoïde en carbone il convient de ne pas perdre de vue que tous les éléments d'alliage abaissent la teneur en carbone du point eutectoïde de l'acier, quelquefois de façon sensible.

La formule de NEHRENBURG est souvent utilisée pour calculer *Ms*, soit :

$$Ms(^{\circ}C) = 500 - 300C - 33Mn - 22Cr - 17Ni - 11Si - 11Mo$$

STEVEN et HAYNES¹ ont proposé un mode de calcul de *M* 10 (10% de martensite) *M* 50, *M* 90 et *Mf* (100% de martensite) soit :

$$M10(^{\circ}C) = Ms - 10; M50(^{\circ}C) = Ms - 47; M90(^{\circ}C) = Ms - 103; Mf(^{\circ}C) = Ms - 215$$

L'application de ces formules à 10 aciers de cémentation courants au carbone, au Mn-Cr, au Cr-Mo, au Ni-Cr, au Ni-Cr-Mo, au Ni-Mo et à un acier expérimental au molybdène (0,60%) indique que pour 0,80% de C dans la couche cimentée les températures *Mf* passaient de + 39° pour l'acier au carbone, à - 28° pour l'acier au Ni-Cr à 2,75 de Ni. Avec 1% de carbone, les températures *Mf* passaient respectivement de - 30°C à - 97°C.

La présence d'éléments d'alliage dans les aciers de cémentation est souvent indispensable pour leur permettre d'acquiescer une trempabilité suffisante pour réaliser les caractéristiques mécaniques nécessaires sur couche et dans la section de la pièce.

L'action propre des divers éléments d'alliage sur la trempabilité est connue et chiffrée, grâce en particulier aux facteurs multiplicatifs de GROSSMANN aux courbes limites JOMINY et aux diagramme *ttt*, permettant un choix rationnel d'un acier en fonction de la masse de la pièce et des caractéristiques recherchées après traitement thermique.

Pour les aciers de cémentation, ce choix devra également tenir compte de l'action sur *Ms* et *Mf* des éléments d'alliage, du carbone introduit en surface et de la température de trempe.

Ayant ainsi fait son choix et après avoir évalué les teneurs probables en austénite résiduelle après trempe, le métallurgiste prendra les mesures nécessaires pour parachever la transformation immédiate de celle-ci en martensite, soit à l'aide d'un traitement à basse température, soit par des revenus répétés.

Le texte complet est publié dans la *Revue Technique Européenne*, n° 755, p. 27.

¹ *J. Iron Steel Inst.* CLXXXIII (1956) 349-59.

Autoréférent

Société chimique de Genève

Réunie en séance le 22 janvier, la Société chimique de Genève a entendu un exposé sur le sujet *Structure, spécificité et hypothèses sur le mécanisme d'action d'un enzyme protéolytique*, la carboxypeptidase A présenté par le professeur JEAN-PIERRE BARGETZI, du Laboratoire de Biochimie de l'Université de Neuchâtel. Ce rapport fait état de travaux exécutés au Department of Biochemistry, University of Washington, Seattle (USA), groupe du professeur HANS NEURATH.

La carboxypeptidase A (CPase A) est un enzyme pancréatique sécrété sous la forme d'un précurseur inactif, la procarboxypeptidase, converti ensuite dans l'intestin, par action de la trypsin, en un enzyme attaquant les liaisons peptidiques des protéines et leurs dérivés à partir de leur extrémité carboxylique libre, détachant ainsi l'un après l'autre les résidus amino-acides. L'enzyme purifié et cristallisé est couramment utilisé à des fins analytiques; il fait l'objet, aux USA, d'études systématiques de structure primaire (séquentielle) par voie chimique et par diffraction de rayons X, et d'investigations sur le mécanisme d'action hydrolytique. Les premiers résultats de structure primaire ont trait aux quatre régions de l'unique

chaîne polypeptidique de la macromolécule qui présentent un intérêt d'ordre fonctionnel: les deux extrémités, qui sont maintenant définies pour une quinzaine d'acides aminés chacune, et les segments contenant les deux uniques résidus «cystéinyl», l'un porteur de l'atome de Zn et représentant le noyau du centre actif, l'autre, indifférent pour l'activité biologique, offrant cependant la particularité de détenir un résidu transformé en CySO_3H par oxydation de la protéine, mais dépourvu des autres caractéristiques usuelles des fonctions thiol libres.

Les séquences des deux extrémités de la chaîne polypeptidique révèlent des structures qui expliquent entièrement les anomalies précédemment observées et qui paraissent mettre en question l'homogénéité des préparations de CPase A. Du côté N-terminal, l'apparition régulière de trois DPN-amino-acides par la méthode de SANGER, au lieu d'un seul, et différant quantitativement entre les CPases obtenues par les trois procédés connus, à partir du même matériel biologique, est due au fait que l'activation *in vitro* n'est pas absolument sélective, et qu'elle occasionne des scissions en trois points rapprochés, mais distincts, de l'apoenzyme, les vitesses apparentes d'hydrolyse étant modifiées par les conditions opératoires propres à ces différents procédés. Les préparations de l'enzyme sont donc des mélanges, avec dominance de l'une d'elles, de deux ou trois espèces moléculaires, inséparables par cristallisations successives et indiscernables par les procédés physiques ordinaires. Des analyses de composition globale en acides aminés ont suggéré différentes longueurs des chaînes polypeptidiques et fait prévoir l'existence d'un peptide supplémentaire, dans la forme CPase A₀, comprenant six ou sept résidus, fixant même sa composition avant qu'un heptapeptide ait été effectivement identifié dans des «fingerprints» comparatifs. Ces divergences n'entraînent aucune modification perceptible de l'indice d'activité de l'enzyme, bien que, selon les propositions du groupe de Boston, le groupe amino-terminal constituât le second ligand du Zn.

L'intérêt de la séquence C-terminale réside dans la résistance de l'enzyme natif (sitôt après cristallisation) envers sa propre activité. Les expériences prouvent qu'après dénaturation (perte d'une configuration spatiale spécifique), la protéine est sujette à une rapide hydrolyse par une CPase A native, et qu'effectivement, une autolyse a lieu lors de lentes dénaturations spontanées ou provoquées. La séquence C-terminale fut d'abord élucidée par des études cinétiques d'hydrolyse, par l'enzyme natif, de la même préparation oxydée ou acétylée, découvrant une situation aberrante au niveau de l'antépénultième résidu, avec deux candidats à cette position, Leu et Val, dont les courbes de libération sont toujours dépassées par celle de l'acide (n-4) et ne donnent jamais qu'un équivalent, au total. L'incertitude a pu être levée par isolement, après scission par CNBr, de deux peptides C-terminaux (au lieu d'un) dans des préparations par ailleurs homogènes à plus de 95% (dinitrophénylation), le rapport des deux peptides étant voisin de 1:1. Un contrôle pratiqué sur une CPase A extraite d'un unique pancréas (bovin) a vérifié l'existence de deux nouvelles espèces macromoléculaires différant seulement par l'antépénultième résidu, à la suite vraisemblablement d'une mutation génétique, l'un des allèles du couple (ou du groupe) dans les hétérozygotes codant pour Leu, l'autre pour Val, à cette même position. Par ailleurs, de l'absence en fin de chaîne d'un résidu bloquant l'activité peptidasique, on peut conclure que l'enzyme doit sa résistance envers sa propre action hydrolytique à un effet de masquage de conformation, l'extrémité carboxylique devant être repliée vers l'intérieur de la structure macromoléculaire.

La composition séquentielle de la région du centre actif délimitée, pour une douzaine de résidus successifs, par le groupe CyS-Zn , n'a pas fait apparaître de détails suggérant directement l'intervention d'autres résidus voisins du métal dans cette séquence. Compte tenu de l'annonce faite par le groupe de

Boston du rôle capital joué dans la catalyse enzymatique par deux résidus Tyr, il est vraisemblable que d'autres segments de la macromolécule participent à la constitution du centre actif. La vaste accumulation d'informations acquises par l'essai de nombreux analogues synthétiques de substrats esters et peptides, et d'inhibiteurs, permet néanmoins de distinguer nettement les résidus responsables de la spécificité des liaisons et orientations réciproques entre enzyme et substrats (ou inhibiteurs) d'une part, et les groupements réactifs de la protéine qui doivent participer à l'activité biologique d'autre part, tels que les Tyr et l'ensemble- $\text{CyS-Zn-}\alpha\text{NH}_2\text{-Ala/AspN-}$. En rassemblant les données relatives aux conditions de spécificité (configuration chimique, conformation spatiale et stéréospécificité), celles de la formation des complexes enzyme-substrats et enzyme-inhibiteurs et leurs coefficients de liaison, et celles des constantes de stabilité des métaux pouvant remplacer le Zn dans l'enzyme, il est possible de formuler une hypothèse sur les modalités du mécanisme hydrolytique pour les esters et pour les peptides et, par complémentarité structurale et géométrique, sur la configuration probable du centre actif. Semblable suggestion a été discutée; elle montre, pour le moins, tout l'intérêt que présentera l'établissement de la composition linéaire complète de la chaîne polypeptidique et la description de la configuration spatiale par la méthode de diffraction de rayons X.

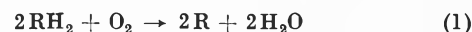
Autoréférent

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 5. Februar 1965

Prof. Dr. S. FALLAB (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Mechanismen der Reduktion von molekularem Sauerstoff*

Die Untersuchung der Katalysiermöglichkeiten bei Autoxydationen (1) ist sowohl von chemisch technologischer als auch biochemischer Bedeutung. Das Sauerstoffmolekül, obwohl ein Biradikal mit relativ hohem Oxydationspotential, reagiert in Umsetzungen vom Typ (1) oft erstaunlich träge.



(1) kann in vielen Fällen durch Metallionen M^{v+} oder Metallkomplexe $(\text{Z})\text{M}^{v+}$ katalysiert werden, wobei das Katalysatorion die beiden Reaktionspartner RH_2 und O_2 in der Koordinationssphäre vereinigt. Die erste Phase der Reduktion des O_2 -Moleküls ist somit die Kontaktnahme mit M^{v+} , bzw. $(\text{Z})\text{M}^{v+}$, eine Reaktion, die zu einem mehr oder weniger stabilen Zwischenprodukt $(\text{Z})\text{M} \cdot \text{O}_2^{v+}$ führen kann (2).



Der Nachweis einer der eigentlichen Redoxreaktion vorausgehenden reversiblen Bildung eines O_2 -Adduktes (2) ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen. Bei Kobalt (II)-Chelaten mit Schiffchen Basen des Salicylaldehyds war die Reaktion schon längere Zeit bekannt. Wir fanden, daß Amine, wie Diäthylentriamin und Triäthylentetramin, als Komplexliganden Z das O_2 -Addukt stabilisieren. Bei Verwendung von Komplexliganden mit O-Ligandatomen ist die Bildung eines Adduktes nicht nachweisbar. Aus quantitativen Gleichgewichtsstudien geht eindeutig hervor, daß die Tendenz zur Ausbildung binuclearer Addukte (3) vorherrscht.



Die theoretische Frage, welcher Art die Elektronenkonfiguration in $(\text{Z})\text{M}^{v+}$ sein muß, damit Reaktion (2) oder (3) möglich ist, kann heute noch nicht beantwortet werden, da das bisher vorliegende experimentelle Material zu gering ist. Bei Mangan (II) und Eisen (II) ist Reaktionstyp (2) ebenfalls sichergestellt. Daß die reversible Bildung eines O_2 -Adduktes (2) eventuell

auch bei Kupfer (I, II) und Vanadium (III, IV) möglich ist, darf im Hinblick auf die Existenz der biologischen O_2 -Trägersysteme Hämocyanin und Hämovanadin vermutet werden.

In Anbetracht der biologischen Bedeutung des Eisens für die O_2 -Trägerfunktion ist erstaunlich, wie wenig wir über die chemische Reaktivität von niedermolekularen Eisenverbindungen wissen. Eine Reaktion vom Typ (2) ist beim Chelat Bis-(diacetyldioxim)-Eisen (II) beschrieben worden. Bei der Autoxydation eines Formazanfarbstoffes konnten wir aus kinetischen Beobachtungen auf die Existenz eines O_2 -Adduktes schließen (Abb. 2). Die ideale Eisenverbindung zum exakten Studium der reversiblen O_2 -Fixierung fanden wir in Eisen (II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure (Fe^{II} PTS). Diese Verbindung reagiert in wäßriger Lösung empfindlich auf O_2 und bildet, ohne daß hierbei irreversible Oxydation zu Fe^{III} PTS eintritt, ein binucleares Addukt Fe^{II} (PTS) $\cdot O_2 \cdot Fe^{II}$ (PTS) (Abb. 1).

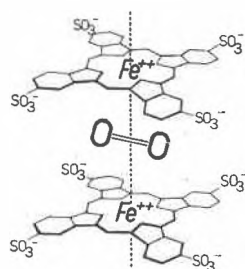
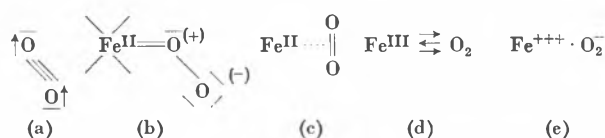


Abb. 1

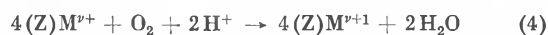
Die thermodynamische Stabilität liegt in der gleichen Größenordnung wie diejenige von Oxymyoglobin, was zeigt, daß die Stabilität der Bindung zum O_2 -Molekül im wesentlichen auf in der Koordinationssphäre des Fe^{II} lokalisierte Bindungseffekte zurückgehen muß.

Über die Frage des Valenzzustandes des Eisens in solchen Verbindungen ist viel gestritten worden. Nach PAULING findet durch die Bindung an das Eisen im O_2 -Molekül eine Neuverteilung der Elektronen statt (a, b), die eine Doppelbindung zum Metall ermöglicht und zu einer polaren Struktur im O_2 führt, wobei aber das Zentralion als Fe^{II} anzusehen ist. GRIFFITH zieht aus theoretischen Überlegungen heraus eine räumliche Orientierung des O_2 -Moleküls senkrecht zur koordinativen Bindung zum Fe^{II} vor (c).



Auf Grund quantenmechanischer Berechnungen kommt INGRAHAM zum Schluß, daß die starke π -Akzeptorwirkung des O_2 -Moleküls zum Valenzzustand Fe^{III} führt (d). Da die Ermittlung der wahren Ladungsverteilung bisher experimentell nicht möglich war, sollten solche Formeln vor allem den mehr praktischen Standpunkt einer möglichst getreuen Wiedergabe der chemischen Reaktivität berücksichtigen. Falsch scheint in dieser Beziehung Formel (e), weil sie vermuten ließe, daß die leicht dissoziierbare Einheit O_2^- vorliegt.

Die Möglichkeiten des weiteren Verlaufs der Redoxreaktion (4) sind mannigfaltig und, wie die experimentelle Untersuchung zeigt, von Metallion zu Metallion verschieden.

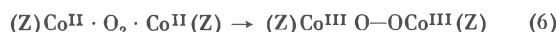


Der stufenweise Ablauf von (4) in vier einzelnen Einelektronenschritten ist thermodynamisch prinzipiell ungünstig, da der erste Teilschritt über die eine hohe Energiebarriere darstellende Partikel O_2^- bzw. HO_2 führen muß (5).



Trotzdem scheint dieser Mechanismus beim Eisen verwirklicht, wobei (5) für den ganzen Redoxvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Autoxydation $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$ dürfte ein analoger Mechanismus vorliegen. Im Unterschied zur Autoxydation $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ ist die Reaktion beim Kupfer in allen Fällen sehr rasch und nur wenig von der Natur des Liganden Z abhängig, was zweifellos auf die kugelsymmetrische Valenzschale des d^{10} -ions Cu^+ zurückzuführen ist.

Das Studium der entsprechenden Reaktionen beim Kobalt war besonders aufschlußreich, da sie im allgemeinen sehr viel langsamer verlaufen und daher die Verfolgung der Zwischenprodukte gestatten. Der erste Schritt, die reversible Bildung eines binuclearen O_2 -Adduktes (3), ist rasch. Der Valenzzustand des Kobalts ist aus diesem Grunde – obwohl zweifellos ein erheblicher Ladungstransfer vorliegen muß, da die Verbindung diamagnetisch ist – sinnvollerweise mit $II+$ wiederzugeben. Nach (3) folgt der eigentliche Oxydationsschritt: die Bildung eines binuclearen Kobalt (III)-Peroxids (6), das alsdann, ebenfalls in langsamer Reaktion, dissoziiert (7).



Die Reduktion des Sauerstoffs führt hier im Unterschied zum Eisen- oder Kupfersystem nur bis zur Peroxidstufe. Der mit einer Umlagerung der O_2^- -Einheit verbundene Zweielektronenschritt überspringt die energetisch ungünstige Radikalstufe HO_2 .

Den Verlauf der Metallkatalyse von Autoxydationen vom Typ (1) studierten wir an verschiedenen Beispielen. Bei der Autoxydation eines Formazanfarbstoffes, die durch Fe^{2+} katalysiert ist, ließ sich zeigen, daß der eigentliche Oxydationsvorgang innerhalb eines ternären Komplexes (Abb. 2) stattfinden

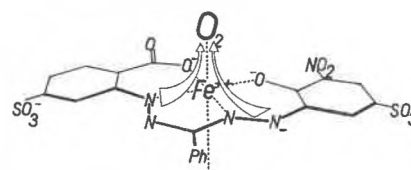


Abb. 2

muß. Für den Mechanismus kommt in diesem Fall nur ein Elektronentransfer in Frage. Das Katalysatorion hat somit die zusätzliche Funktion eines «Elektronenleiters». Bei der kinetischen Untersuchung einer durch Cu^{2+} katalysierten Autoxydation von *o*-Phenylendiamin ergab sich das Chelat $Cu(o\text{-Phen})_2^{2+}$ als reaktive Partikel (Abb. 3). Zwischen den beiden Möglichkeiten eines Elektronentransfers, wobei das Katalysa-

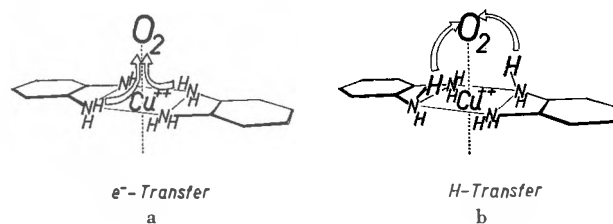


Abb. 3

torion die Cu^I -Stufe durchlaufen muß (Abb. 3a), und eines H-Transfermechanismus (Abb. 3b) läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Autoreferat

Sitzung vom 19. Februar 1965

Dr. PIERRE JOLLÈS (Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris), *Chemie und Biochemie der Lysozyme*

Das Lysozym ist ein von FLEMING im Jahre 1922¹ im Nasenschleim gefundenes Enzym, welches Suspensionen von *Micrococcus lysodeikticus* mit großer Leichtigkeit lysieren kann. Sehr schnell wurde festgestellt, daß die Lysozyme weitverbreitete Enzyme sind und nicht nur in verschiedenen Sekretionen und Organen des Menschen vorhanden sind, sondern auch bei Tieren, Fischen, Würmern, Bakterien, Pflanzen usw. vorkommen. Um in die Familie der Lysozyme eingereiht zu werden, muß ein lytisches Enzym die folgenden sechs Eigenschaften besitzen: es muß 1) ein basisches Protein; 2) von kleinem Molekulargewicht sein; welches 3) in sauren Medien thermostabil (pH 4,5; 100°; 1 bis 2 Minuten), jedoch 4) in alkalischen Medien labil ist; 5) es muß Suspensionen (oder Zellwände) von Bakterien wie *M. lysodeikticus*, *B. megatherium*, *B. subtilis* leicht lysieren, indem 6) Bruchstücke freigesetzt werden, die mit spezifischen Reagenzien für Aminosäure (N-Acetylglucosamin [AG], N-Acetylmuramin-Säure [AMS]) reagieren. Der offizielle Name vom Lysozym ist jetzt N-Acetylmuramid-Glykanohydrolase. Sein Substrat besteht aus einer Reihenfolge von AG- und AMS-Resten, die durch $\beta(1 \rightarrow 4)$ -Bindungen miteinander verknüpft sind.

Eine der Lysozym-reichsten Substanzen sind die menschlichen weißen Blutkörperchen; aber auch das Eiweiß von gewissen Vögeln, besonders der Hennen, enthält viel Lysozym. Hühnereiweißlysozym kann besonders leicht rein hergestellt werden, und die meisten Arbeiten, die in der Literatur beschrieben sind, wurden mit dem letztgenannten Enzym durchgeführt. Der Vortrag ist in vier Teile eingeteilt.

1. Primärstruktur des Hühnereiweißlysozyms

Die Primärstruktur vom Hühnereiweißlysozym wurde erstmals von JOLLÈS und Mitarbeitern im Jahre 1961² angegeben. Es handelt sich um eine Polypeptidkette von 129 Aminosäuren, die zum erstenmal alle üblichen Aminosäuren (besonders Cys + Met + Try) enthielt. Nach Bestimmung der N- und C-terminalen Sequenzen wurde das Lysozym nach Denaturierung durch Hitze oder Oxydation oder Reduktion mit Trypsin gespalten. Alle Bruchstücke konnten durch Chromatographie auf Dowex 1 × 2 (aber nicht Dowex 50 × 2) gereinigt und in ihrer Struktur ermittelt werden. Das Lysozym wurde dann mit Chymotrypsin gespalten, und die Bruchstücke, die basische Aminosäuren enthielten – sogenannte Brückenpeptide –, erlaubten die tryptischen Einheiten so zu vereinigen, wie sie im nativen Molekül vorkommen³.

2. Bestimmung der Disulfidbrücken des Hühnereiweißlysozyms

JOLLÈS und Mitarbeiter konnten 1964⁴ die Position der vier Disulfidbrücken bestimmen, indem sie natives Lysozym mit Pepsin (pH 2) und Chymotrypsin (pH 6,45) angriffen und die Cystinpeptide durch Chromatographie auf Phospho-Cellulose reinigten. Die Verknüpfung der Halb-Cystin-Reste ist die folgende: I → VIII; II → VII; III → V und IV → VI (Numerierung ab N-terminalem Ende).

3. Beziehungen zwischen Struktur und Aktivität

Durch Abbau mit Leucin-Aminopeptidase und mit Carboxypeptidase konnte gezeigt werden, daß die Amino- und Carboxylendständigen Sequenzen für die Erhaltung der biologischen

Aktivität nicht nötig sind. Die Rolle, die die Lysin- und Tryptophan-Reste und der Histidin-Rest in dieser Beziehung spielen, wurde auch diskutiert. Für die Erhaltung der biologischen Aktivität scheinen drei der vier Cystinbrücken nötig zu sein. Schwache Reduktion führt zur Öffnung der Cystinbrücke I → VIII. Es konnte auch gezeigt werden, daß das Lysozym aus einem labileren Teil (Brücken I → VIII und II → VII) und einem stabileren Teil (Brücken III → V; IV → VI) besteht.

4. Lysozyme verschiedenen Ursprungs

Sind die Lysozyme, die aus dem selben Organ von verschiedenen Tieren stammen, identisch oder nicht? Kann man aus verschiedenen Organen oder Flüssigkeiten desselben Tieres verschiedene Lysozyme isolieren? Und ist dies aus einem einzigen Organ auch möglich? Um auf diese (und noch andere) Fragen zu antworten, isolierten JOLLÈS und Mitarbeiter⁵ nach einem von ihnen entwickelten Reinigungsverfahren eine größere Anzahl von Lysozymen, die alle einer Ionenaustauschchromatographie und analytischen Studien unterworfen wurden. Unter den bearbeiteten Lysozymen sollen besonders hervorgehoben werden: Vogeleiweißlysozyme (Ente, Gans, Truthenne); menschliche Lysozyme (Placenta, Milch, Speichel, weiße Blutkörperchen); Lysozyme aus Hühnerlunge; Hundemilz und -niere, *Nephthys hombergi* (Annelid). Es konnte gezeigt werden, daß von einem Tier zum anderen die Lysozyme verschieden sind. Aus zwei Organen desselben Tieres können verschiedene (z.B. Hundemilz und Hundeniere) oder gleiche Lysozyme (menschliche Lysozyme) isoliert werden. Das Enteneiweiß enthält drei verschiedene lytische Enzyme, eines ohne Histidin. Jedoch alle beschriebenen Enzyme besitzen die sechs am Anfang angegebenen Eigenschaften.

Zum Abschluß wurden einige Versuche erwähnt, die von der Einwirkung von verschiedenen Lysozymen auf ein wasserlösliches Substrat aus *M. lysodeikticus* und auf die Zellwände von verschiedenen Mykobakterienstämmen berichten.

Die pharmakologischen Anwendungen der Lysozyme wurden schließlich kritisch zusammengefaßt: man muß unterscheiden zwischen den Eigenschaften, die dem Lysozym irrtümlich zugeschrieben wurden, und denjenigen, die von seinem basischen Charakter oder von seinen enzymatischen Eigenschaften her stammen.

⁵ Angew. Chem. 76 (1964) 20.

Autoreferat

Schweizerische Chemische Gesellschaft

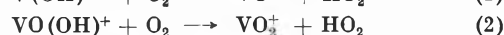
Winterversammlung vom 20. Februar 1965 in Bern

Wissenschaftlicher Teil

Symposium über Reaktionsmechanismen

TH. KADEN und S. FALLAB (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Wasserstoff- und Elektronen-Transfermechanismen bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff*

Bei kinetischen Studien über die Autoxydation von Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-Partikeln in wäßriger Lösung fiel auf, daß die in saurem Milieu vorliegenden Ionen nur äußerst langsam oxydiert werden. Meßbare Autoxydation beobachtet man erst mit dem Auftreten hydrolysierten Partikeln wie, z.B. im Falle des Vanadium(III), $V(OH)^{2+}$. Die Annahme von H-Transferoxydationsmechanismen, bei denen in einem Schritt VO^{2+} bzw. VO_2^+ gebildet werden, drängt sich daher auf (1, 2).



Das eingehende Studium der Autoxydation eines VO^{2+} -Chelats mit α -Pikolinsäure in verschiedenen pH-Bereichen ergab die folgenden Resultate: In schwach saurer Lösung liegt das Chelat

¹ Proc. Roy. Soc. (London) 93 B (1922) 306.

² C. R. Acad. Sci. 253 (1961) 2773.

³ Biochim. Biophys. Acta 78 (1963) 668.

⁴ C. R. Acad. Sci. 258 (1964) 3926.

VO(PS)₂ vor (PS = α -Pikolinat). Die Reaktivität dieser Partikel gegenüber molekularem Sauerstoff ist äußerst gering. Für die scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante kann eine obere Grenze angegeben werden: $k \leq 0,14 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ (25°). Für einen H-Transfermechanismus liegt hier keine Möglichkeit vor. Daß in diesem Fall auch eine Elektronen-Transfer-oxydation langsam sein muß, wird verständlich, wenn man – bei Festlegung der VO-Bindungsachse als z-Achse – annimmt, daß sich das eine d-Elektron des Zentralions in d_{xy} aufhält. Ein direkter Elektronenübergang auf das in der noch freien Koordinationsstelle in *trans*-Stellung zur VO-Gruppe befindliche O₂-Molekül ist dann aus Symmetriegründen erschwert.

Ebenso ist verständlich, daß die hydrolysierte Partikel [VO(PS)₂OH][−] nur langsam mit O₂ reagieren kann ($k \leq 1,4 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$), da hier alle sechs Koordinationsstellen besetzt sind. Bei fortschreitender Hydrolyse in schwach alkalischer Lösung nimmt die Autoxydationsgeschwindigkeit proportional der [OH[−]] zu. Struktur und Zusammensetzung der hierbei gebildeten Partikel stehen noch nicht endgültig fest. Die Dissoziation von mindestens einem Liganden PS[−] (3) schafft jedenfalls freie Koordinationsstellen, so daß sowohl H-Transfer als auch e[−]-Transfer auf ein koordinativ gebundenes O₂-Molekül prinzipiell möglich sind.



Für die Reaktivität des in (3) gebildeten Hydrolysenprodukts errechneten wir eine scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k = 840 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ (25°). Zur Entscheidung der Frage, ob die Oxydation mit O₂ über einen H-Transfer oder einen e[−]-Transfer stattfindet, untersuchten wir die Kinetik in D₂O. Unter Bedingungen, da die Hydrolysenstufe (3) unvollständig ausgebildet ist, beträgt der Isotopenfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 4,1$. Da jedoch unter diesen Bedingungen die Oxydationsgeschwindigkeit von der [O₂] unabhängig ist, muß angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der eigentlichen Umsetzung mit O₂ stattfindet und der gemessene Isotopeneffekt daher vermutlich nicht kinetischer Natur ist, sondern auf die Gleichgewichtslage einer Hydrolysenreaktion vom Typ (3) zurückgeführt werden muß.

Bei voller Ausbildung der Hydrolysenstufe (3) wird die Autoxydationsgeschwindigkeit unabhängig vom pH, aber proportional der [O₂]. Unter diesen Bedingungen ermittelten wir einen Isotopenfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 0,92$ (25°). Die Redoxreaktion zwischen Vanadium (IV) und molekularem Sauerstoff muß daher mit größter Wahrscheinlichkeit über einen Elektronen-Transfermechanismus stattfinden.

Eine ausführliche Publikation erscheint in *Helv. Chim. Acta.* Autoreferat

H. SCHEIDEGGER und G. SCHWARZENBACH (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Öffnung des Chelat-4-Ringes vom Tetrammincarbonato-Kobalt (III)-Ion* (als Kurze Mitteilung auf Seite 166 publiziert).

H. H. ZEISS (Monsanto Research S.A., Zürich), *Participation of Metal Centers in Synthesis*

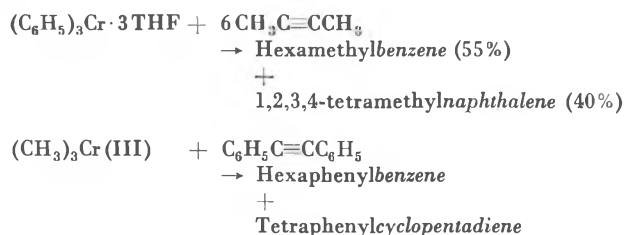
The preparation of organometallic reagents and in particular of organochromium compounds is easily achieved by low temperature reaction between Grignard reactants and the corresponding metal halide. Careful attention to stoichiometry and choice of solvent is required. Rigorous exclusion of air and moisture is a working condition. Phenyl, mesityl, α - and β -naphthyl, methyl, ethyl and benzyl derivatives of chromium (III) and (II) have been obtained in this manner, e.g., in tetrahydrofuran (THF):



Triphenylchromium tristetrahydrofuranate is collapsed by removal of ligand THF (washing with diethyl ether, vacuum or

warming) and hydrolysis to π -complexes, bis-benzene-chromium(O) and benzene-biphenyl-chromium(O).

The following reactions are representative of the synthetic power of metal centers:



The hydrogen acceptor property of Cr(III) σ -bonded to carbon is demonstrated in the naphthalene (removal of aromatic *ortho*-H) and cyclopentadiene (removal of methylenic H) products.

Tribenzylchromium (III) in diethyl ether above -20° reacts internally and on hydrolysis yields hydrogen, toluene, 2-benzyltoluene, bibenzyl and the π -complex, 2-benzyltoluene-toluene-chromium(I). Deuterolytic studies have shown that *ortho*-H has been transferred internally from the benzyl groups over the chromium center. This result is believed to reflect the method by which metallo-enzymes operate in hydrogen transfer processes.

A unique synthesis has been performed with phenylmagnesium and diphenylacetylene. In boiling xylene the acetylene is tetramerized to octaphenylcyclooctatetraene, formerly thought to be octaphenyl "cubane". In addition, hexaphenylbenzene is produced.

The variations possible in metal center synthesis are enormous, and it is to be hoped that hitherto inaccessible molecules will become available through judicious use of the method.

Autoreferat

A. HABICH, G. FRATER und H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Über die Geometrie des Übergangszustandes der Claisen-Umlagerung*

Für thermische Umlagerungen vom Typ der Claisen- und Cope-Umlagerungen sind grundsätzlich zwei verschiedene Geometrien der Übergangszustände in Betracht zu ziehen: Der sesselartige Vierzentren- und der wannenartige Übergangszustand, wobei letzterer eine Vier- oder eine Sechszentrenanordnung besitzen kann. Während bei der Cope-Umlagerung nicht zyklischer Systeme, wie kürzlich V.E. DOERING und W. R. ROTH zeigten, der sesselartige Übergangszustand durchschritten wird, ist die Frage nach der Stereochemie der Claisen-Umlagerung trotz vieler Bemühungen bisher offen geblieben.

Während *cis*- und *trans*-4-Methyl-phenyl-crotyläther bei der thermischen Claisen-Umlagerung ($T = 186^\circ$; N,N-Diäthylanilin) ausschließlich 2- α -Methylallyl-phenol liefern, entsteht aus *cis*-3,5-Dimethyl-phenyl-crotyläther ein Gemisch von 2- α -Methylallyl-3,5-dimethyl-phenol und 4-Crotyl-3,5-dimethyl-phenol im Verhältnis 9,8:1, aus dem entsprechenden *trans*-Äther ein Gemisch im Verhältnis 3,1:1. Das 4-Crotyl-2,5-dimethyl-phenol aus dem *cis*- und dem *trans*-Äther repräsentiert die *trans*-Verbindung mit nur etwa 4 bis 5% *cis*-Crotylphenol-Gehalt. Die Claisen-Umlagerung von *cis*- und *trans*-2,6-Dimethylphenyl-crotyläther läßt ein Gemisch von *cis*- und *trans*-4-Crotyl-2,6-dimethyl-phenol entstehen, aus dem *cis*-Äther im Verhältnis 1:2,2 aus dem *trans*-Äther im Verhältnis 1:9,6.

Aus diesen neuen Versuchen läßt sich schließen, daß die Sauerstoff $\rightarrow$ *ortho*-Umlagerung weitgehend stereospezifisch (wahrscheinlich über eine sesselartige Geometrie) verläuft, während für die *ortho* $\rightarrow$ *para*-Umlagerung je nach der Struktur des *ortho*-Dienon-Zwischenproduktes sowohl sesselartige wie wannenartige Übergangszustände auftreten. Autoreferat

C. A. GROB (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Mechanismus und Stereochemie der Fragmentierungsreaktion*

Bei einer Fragmentierungsreaktion zerfällt eine Molekel $a-b-c-d-X$ in ein elektrofuges Fragment $a-b^+$, ein nucleofuges Fragment X^- und in ein ungesättigtes Fragment $c=d$. Die Symbole a bis d stellen die Atome C, N und O (eventuell S) in verschiedener Reihenfolge und mit verschiedener Bindungsordnung dar. Eine große Zahl anscheinend verschiedener Reaktionen kann damit auf einen einzigen Reaktionstypus zurückgeführt werden.

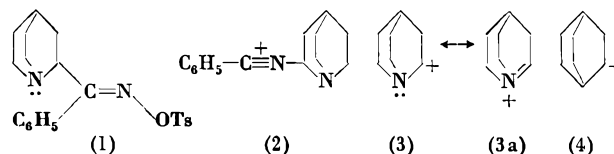
Für Fragmentierungsreaktionen ergeben sich drei Grundmechanismen, die sich dadurch unterscheiden, ob sich die drei Fragmente gleichzeitig voneinander ablösen oder ob sich das nucleofuge Fragment X bzw. das elektrofuge Fragment $a-b$ zuerst von der Molekel $a-b-c-d-X$ ablöst. Bisher sind nur die ersten beiden Mechanismen eindeutig nachgewiesen worden. So reagieren γ -Aminoalkylhalogenide wie $(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2Cl$ unter solvolytischen Bedingungen über Carbanion-Ionen wie $(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2^-$, wie sich anhand der Produkte (Substitutions-, Eliminations-, Ringschluß- und Fragmentierungsprodukte) und der praktisch gleichen Reaktionsgeschwindigkeit eines homomorphen Alkylhalogenids $[(CH_3)_2CH \text{ statt } (CH_3)_2N]$ zeigen läßt.

Im Gegensatz dazu reagieren γ -Aminoalkyl-halogenide oder Arylsulfonate $R_2\ddot{N}-C_\gamma-C_\beta-C_\alpha-X$ ($X = \text{Halogen bzw. } ArSO_3$), in welchen die $C_\alpha X$ -Bindung und die Achse des N-Elektronenpaares der Aminogruppe anti-koplanar zur $C_\beta C_\gamma$ -Bindung gerichtet sind, nach dem synchronen Einschrittmeechanismus, d.h. unter gleichzeitiger Ablösung von $R_2N^+=C$ und X^- . Dieser Mechanismus wird nur bei relativ starr gebauten mono- und bizyklischen γ -Aminoalkohol-Derivaten, welche die obigen stereoelektronischen Bedingungen erfüllen, beobachtet, wie etwa bei 1-Amino-4-brom-adamantanen, 4-Bromchinolidin, 3 β -Chlortropan sowie bei den äquatorialen 4 α - und 5 α -Tosyloxy-decahydrochinolinen. Die Solvolysen dieser Verbindungen in 80-Vol.prozentigem Äthanol sind gegenüber derjenigen entsprechender «homomorpher» Verbindungen um Faktoren von 50 bis 50 000 beschleunigt.

Wird infolge der Konfiguration die anti-koplanare Orientierung der $C_\alpha X$ -Bindung oder diejenige des N-Elektronenpaares in bezug auf die $C_\beta C_\gamma$ -Bindung verhindert, so tritt entweder keine Fragmentierung ein oder sie erfolgt nach dem obigen unbeschleunigten Zweischrittmeechanismus. Dies ist z.B. der Fall beim 3 α -Chlortropan, bei Decahydrochinolinen mit axialen 4 β - und 5 β -Tosyloxy-Gruppen sowie bei 7 α - und 7 β -Tosyloxy-decahydrochinolin.

Sowohl die anti- als auch die syn-Form von α -Aminoketoximestern $R_2NCH_2C(R')=N-X$ fragmentieren vollständig nach dem synchronen Mechanismus unter Bildung von Carbimonium-Salzen $R_2N^+=CH_2 X^-$ und Nitrilen, die anti-Formen allerdings etwa 10^3 mal rascher als die entsprechenden syn-Formen. Zudem erfolgt die Fragmentierung 10^3 - bis 10^8 mal rascher als die Beckmann-Umlagerung entsprechender Ketoxim-Derivate, in denen die Aminogruppe durch eine homomorphe Alkylgruppe ersetzt ist. Wird aber das N-Elektronenpaar aus der stereoelektronisch günstigsten anti-koplanaren herausgedreht, wie im (Chinuclidyl-2)-phenyl-ketoximtosylat (1), so tritt anstelle der synchronen Fragmentierung eine Beckmann-Umlagerung zum N-(Chinuclidyl-2)-phenyl-nitrilium-Ion (2) ein. Dieses geht in wässrigen Medien zu 80% in N-Chinuclidyl-2)-benzamid über, liefert aber außerdem durch Fragmentierung das Chinuclidyl-2-Kation (3) bzw. dessen Folgeprodukte in 20% Ausbeute.

Da das homomorphe [Bicyclo(2,2,2)octyl-2]-phenyl-ketoximtosylat (1, CH statt N) unter diesen Bedingungen mit etwas geringerer Geschwindigkeit reagiert und ausschließlich N-[Bicyclo(2,2,2)octyl-2]-benzamid liefert, muß das Chinuclidyl-2-Kation eine Stabilisierung durch Mesomerie ($3 \leftrightarrow 3a$)

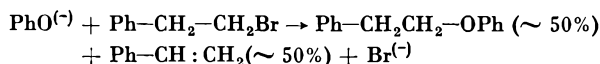


erfahren, welche dem Bicyclo(2,2,2)octyl-2-Kation (4) fehlt. Daraus folgt, daß die N-C-Bindung im Kation ($3 \leftrightarrow 3a$) Doppelbindungscharakter annehmen und die Bredtsche Regel im Falle energiereicher Zwischenprodukte durchbrochen werden kann.

Autoreferat

R. F. HUDSON and G. KLOPMAN (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève), *The Influence of the Nucleophile on Competing β -Elimination and S_N2 Substitution*

The reaction between β -phenyl ethyl bromide and sodium phenoxide in the presence of phenol in ethanolic solution gives approximately equal yields of ether and olefin.



The elimination is shown to be general base catalysed (as required by a synchronous E_2 mechanism) by analysing the variation in the reaction rate with change in the initial concentrations of phenol and sodium phenoxide.¹ When relatively high concentrations of phenol are used, the olefin produced by ethoxide ions present in the solution may be neglected, and the simultaneous S_N2 and E_2 reactions of the phenoxide ions may be followed. The yield of olefin is found to increase regularly with the pK_a of the p -substituted phenol used.

By measuring the total rate, constants (k) for the substitution and elimination reactions of several alkyl bromides were obtained and related to the pK_a of the corresponding phenol by the Brönsted equation ($\log k = apK_a + \text{const.}$) to give a for substitution (a_s) and for elimination (a_E). We consider these coefficients to give a measure of the extent of bond formation in the transition state.

Whereas a_s is not very sensitive to substitution at the β -carbon atom, a_E and hence the extent of bond formation at hydrogen in the β -elimination increases with conjugation in the incipient carbanion. This change in a_E is in the same direction as the primary isotope effect for the Hoffmann elimination of the corresponding tetra-alkyl ammonium salts recently reported by H. SIMON and G. MÜLLHOFFER.²

The present kinetic work and primary isotope effects thus lead to a consistent description of the transition states of β -elimination reactions.

¹ R. F. HUDSON and G. Klopman, *J. Chem. Soc.* 5 (1964).

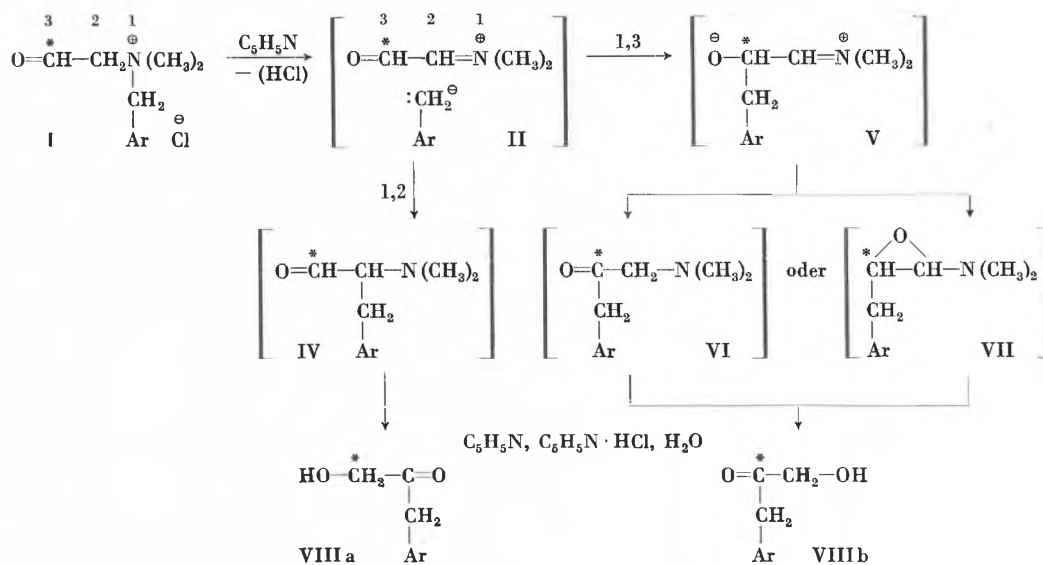
² *Ber. dtsh. chem. Ges.* 97 (1964) 2202.

Summarized by the author

E. F. JENNY und K. SCHENKER (CIBA AG, Basel), *Über den Mechanismus anionider Umlagerungen. Eine Stevens-1,3-Umlagerung*

Das in der Carbonylgruppe mit ^{14}C markierte Ammoniumsalz I (Formelschema 1) gibt beim Erwärmen in feuchtem Pyridin die radioisomeren Hydroxyketone VIIIa und VIIIb im Verhältnis 57 zu 43. Den ungewöhnlichen Verlauf dieser Umlagerung erklären wir mit dem Auftreten des Ionenpaares II¹ als Zwischenprodukt. Das Carbanion von II kann sich an die beiden elektrophilen Zentren 2 und 3 des Kations anlagern.

¹ E. F. JENNY und J. DRUEY, *Angew. Chem.* 74 (1962) 152; *Int. Ed.* 1 (1962) 155.

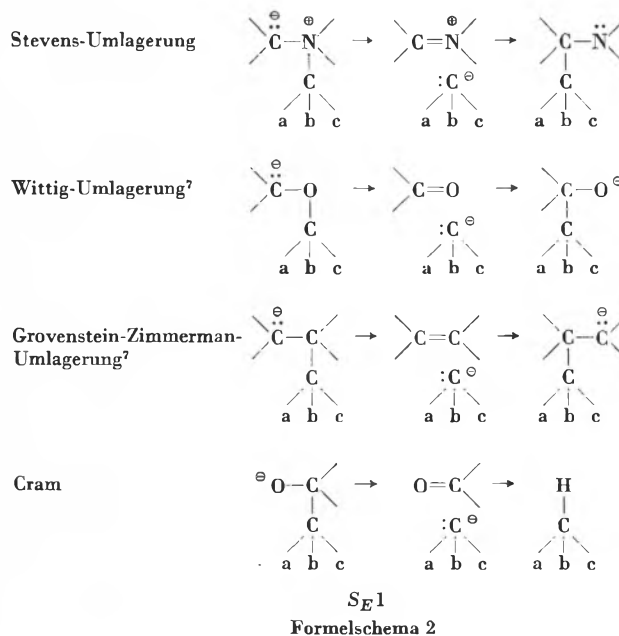


Im ersten Fall entsteht das normale Stevens-1,2-Umlagerungsprodukt, der Aminoaldehyd IV, im zweiten Fall durch 1,3-Verschiebung über Zwitterion V das Aminoketon VI oder das Oxyd VII. Verbindungen dieser Art können jedoch nicht isoliert werden, weil sie mit Pyridin und andern Aminen weiterreagieren². So erhielten wir in Gegenwart von Anilin das unter den Versuchsbedingungen verhältnismäßig stabile *p*-Nitrobenzyl-anilinomethylketon (Typ VI). In Abwesenheit primärer Amine kann Wasser deren Rolle übernehmen: es entsteht das Hydroxyketon VIII in etwa 40 bis 50 prozentiger Ausbeute. Bei all diesen Umlagerungen bleibt das Kohlenstoffskelett intakt². Deshalb ist es erlaubt, aus der ¹⁴C-Verteilung in VIII zu schließen, daß die gewöhnliche Stevens-1,2- von einer bisher noch nie beobachteten Stevens-1,3-Umlagerung begleitet ist.

Eine nachträgliche Isomerisierung der Endprodukte VIIIa und VIIIb wurde experimentell ausgeschlossen. Durch Protonierung des Carbanions in II entsteht in irreversibler Reaktion *p*-Nitrotoluol (III) als Nebenprodukt (12%; durch Isotopenverdünnung bestimmt).

Der Ionenpaarmechanismus der Stevens-Umlagerung fügt sich zwanglos in das Bild der übrigen anionoiden 1,2-Umlagerungen ein. Wie die Wittig-³, die Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung^{4,5} und die von CRAM⁶ untersuchte thermische Zersetzung von Alkoholaten folgt auch die Stevens-Umlagerung einem S_E1-Mechanismus (Formelschema 2). Die Natur der Zwischenprodukte kann den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen in befriedigender Weise erklären. Ein möglicher S_Ni-Mechanismus für anionoiden 1,2-Wanderungen ist bis jetzt

nur bei Arylverschiebungen gefunden worden⁴. Wandert dagegen ein gesättigtes Kohlenstoffatom, so scheint Fragmentierung und Rekombination (S_E1) bevorzugt zu sein.



² K. L. NELSON, J. C. ROBERTSON und J. J. DUVAL, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 684; C. L. STEVENS, R. D. ELLIOTT, B. L. WINCH und I. L. KLUNDT, *ibid.* 84 (1962) 2272.

³ U. SCHOELLKOPF und W. FABIAN, *Ann. Chem.* 642 (1961) 1; U. SCHOELLKOPF und D. WALTER, *ibid.* 654 (1962) 27; P. T. LANSBURY und V. A. PATTISON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4295; *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1933.

⁴ E. GROVENSTEIN jr. und G. WENTWORTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3305; E. GROVENSTEIN jr. und L. C. ROGERS, *ibid.* 86 (1964) 854.

⁵ H. E. ZIMMERMAN und F. J. SMENTOWSKI, *ibid.* 79 (1957) 5455; H. E. ZIMMERMAN und A. ZWIG, *ibid.* 83 (1961) 1196.

⁶ D. J. CRAM *et al.*, *ibid.* 81 (1959) 5785 und vorangehende Veröffentlichungen.

⁷ *t*-Alkyläther könnten auch radikalisch umlagern: P. T. LANSBURY und J. D. SIDLER, *Tetrahedron Letters* 1965, 691.

Autoreferat

B. GLUTZ und H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Mechanismus katalysierter Reaktionen von Formaldehyd mit Aminen und Amidinen*

Der Umsatz von Formaldehyd mit Semicarbazid und mit Harnstoff zeigt in wässriger Lösung wie die meisten Reaktionen von Ketonen und Aldehyden mit aminogruppenhaltigen

Verbindungen das Phänomen der allgemeinen Säure- und der allgemeinen Basenkatalyse. Während die erstgenannte Reaktion jedoch kinetisch erster Ordnung bezüglich Formaldehyd und unabhängig von der Semicarbazidkonzentration ist, verhält sich die Harnstoffreaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration *beider* Edukte. Es ergibt sich, daß die Dehydratisierung des Methylenglykols $[\text{CH}_2(\text{OH})_2]$ bei der ersten, bei der Harnstoffreaktion jedoch der Umsatz des freien Formaldehyds geschwindigkeitslimitierend ist. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Harnstoffreaktion von der Konzentration einer größeren Zahl von Säuren und Basen (mehrere Carbonsäuren und ihre Anionen, Phosphorsäure und Phosphate, HCO_3^- und CO_3^{2-} , tertiäre Amine und konjugate Säuren, H_3O^+ , H_2O und OH^-) wurden die Brönstedschen Parameter bestimmt (Säurekatalyse: $\alpha = 0,28$, Basenkatalyse: $\beta = 0,37$) und die Möglichkeit der Differenzierung zwischen einem Zweistufenmechanismus mit einem ersten ter- oder quasitermolekularen Vielzentrenschritt und einem nur aus rein

bimolekularen Stufen bestehenden Dreistufenmechanismus diskutiert. Die nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei $\text{pH} > 12$ steht kinetisch mit dem Zweistufenmechanismus und vorgelagerten Methylenglykol $\rightleftharpoons$ Methylenglykolat-Gleichgewicht in Übereinstimmung. Dabei ergibt sich eine Aciditätskonstante für Methylenglykol, die den Erwartungen entspricht ($\text{p}K_a = 13,1$). Einige Basenkatalysatoren zeigen eine wesentlich schwächere $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$ bzw. stärkere (HCO_3^- , H_2PO_4^-) Wirkung, als man nach BRÖNSTED erwarten würde. Mögliche Ursachen (Solvatationseffekte, bifunktionelle Katalyse) werden diskutiert. Die spezifische Wirkung einzelner Katalysatoren wird an einem Schema diskutiert, das die Folgeaktionen des Umsatzes von Harnstoff mit Formaldehyd umfaßt: Die Wahl der Katalysatoren hat eine Bedeutung für die technologische Lenkung dieser Reaktionen bei der Herstellung von makromolekularen Verbindungen (Kunststoffe) und bei Vernetzungsreaktionen von Textilfasern (Baumwolle und andere Cellulosefasern).

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1965, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1965	Januar 1964	Januar 1965	Januar 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 846	2 311	14 385	11 534
Organische chemische Erzeugnisse	29	55 338	62 293	44 766	36 867
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	43 642	36 924	6 420	6 785
Düngemittel	31 a	81	31	2 299	2 217
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	51 415	49 036	12 081	9 813
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	8 060	5 924	4 400	5 146
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 800	4 468	3 199	2 438
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	443	653	1 424	913
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	226	142	314	374
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37 c	15	8	433	311
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	9 740	10 006	7 199	5 896
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	9 356	9 821	22 837	19 010
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. e	3 344	3 182	14 214	14 521
Total		189 306	184 799	133 971	115 825

Zuwachsrate:

+ 2,4 %

+ 15,7 %

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 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 im Monat Januar 1965, verglichen mit Januar des Vorjahres

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Januar 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Januar 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Januar 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Januar 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr
Maschinen und Apparate	191 134	22,2	172 561	21,9	112 454	9,5	135 448	10,9
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	46 805	5,4	40 646	5,2	48 415	4,1	51 665	4,1
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	37 241	4,3	33 351	4,2	20 083	1,7	20 690	1,7
Diverse Fahrzeuge	3 832	0,5	4 414	0,6	114 694	9,7	135 958	10,9
Diverse Metalle	51 074	5,9	42 151	5,4	160 127	13,5	130 276	10,5
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	30 319	3,5	26 237	3,3	41 872	3,5	27 277	2,2
Uhren	100 014	11,6	87 613	11,1	4 550	0,4	4 129	0,3
Chemische Erzeugnisse	189 306	22,0	184 799	23,5	133 971	11,3	115 825	9,3
Textilien *	101 970	11,8	98 999	12,6	121 361	10,2	128 088	10,3
Erzeugnisse übriger Industrien	110 283	12,8	95 877	12,2	428 262	36,1	495 900	39,8
Total	861 978	100,0	786 648	100,0	1 185 789	100,0	1 245 256	100,0

Zuwachsrate:

+ 9,6 %

- 4,8 %

* Ohne Position 5910.01.

Indien

Wie der indische Finanzminister vor dem Haushaltsausschuß des Parlaments erklärte, wird die Regierung voraussichtlich auf allen Waren, die zur Einfuhr gelangen, einen Zollzuschlag von 10% erheben. Ausgenommen hiervon sind u. a. Einfuhren von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Düngemitteln. Die Maßnahme wird mit der Devisenknappheit des Landes begründet.

Ceylon

Am 1. Januar 1965 ist in Ceylon ein neuer Zolltarif in Kraft getreten. Er ist nach der Revised International Trade Classification aufgebaut. Diese entspricht bei den Kapitelüberschriften weitgehend dem Brüsseler Zolltarifschema, weicht jedoch in der Numerierung wesentlich von dieser ab.

Ecuador

Bisher waren gemäß Dekret Nr. 497 vom 17. September 1963 bei der Erteilung einer Einfuhrlizenz vom Importeur für Waren der Liste I (Bedarfgüter) 15% und für Waren der Liste II (Luxusgüter) 30% bzw. 80% des cif-Wertes zu hinterlegen. Von den hinterlegten Beträgen wurden 9% des fob-Wertes für Konsulargebühren und 50% des Einfuhrzolls in Abzug gebracht. Der Rest des Depots konnte für die Begleichung der Fakturen verwendet werden. Diese Maßnahme wurde nunmehr gemäß Dekret Nr. 182 vom 29. Januar 1965 insofern abgeändert, als die voranzuzahlenden Beträge von 9% bzw. 50% zusätzlich zu den Depots zu zahlen sind.

Tunesien

Tunesien hat am 1. Januar 1965 die Einfuhrzölle, die Herstellungs- und Verbrauchssteuern, die Zollabfertigungsgebühren sowie alle bei der Einfuhr zu entrichtenden Nebenabgaben um 10% erhöht.

Iran

Auf Grund neuer Vorschriften der iranischen Zollbehörde muß die in den Handelsrechnungen abzugebende Erklärung inskünftig in folgender neuer Fassung erfolgen: "We certify that the prices quoted in this invoice are correct and in accordance with the Special Distributor's List for Iran. We hereby assume and accept full responsibility for this statement".

Kuweit

Ab 17. Januar 1965 sind für die Registrierung neuer pharmazeutischer Produkte in Kuweit folgende Angaben erforderlich: a) Beschreibung des neuen Präparates (Zusammensetzung, Indikationen, pharmakologische Eigenschaften, Nebenwirkungen), b) eine amtliche Bestätigung des Herstellerlandes, daß das Heilmittel in diesem im Handel ist.

Indien

Die Regierung hat die bisher bestehenden Schutzzölle für Ätznatron, Titandioxid und Calciumcarbid aufgehoben.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Dechema-Werkstofftabellen. 3. Bearbeitung. *Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe*, 2. Lieferung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Lose Blätter, gelocht für Ordner. – Über die *Dechema-Werkstofftabellen* wurde bereits in *Chimia* 17 (1963) 134 und 18 (1964) 288 berichtet. Die 2. Lieferung der Abteilung *Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe* enthält vor allem Tabellen aus dem Gebiete der Nichteisenmetalle, insbesondere Kupfer und Kupferlegierungen (48 Blätter), Nickel und Nickellegierungen (8 Blätter) sowie einige Blätter über Kobalt, Vanadium, Wolfram, Zinn und Zink. 18 Blätter

betreffen das Gebiet der hochlegierten Chrom-Nickel-Stähle. Nichtmetallische Werkstoffe sind mit Steinzeug, Holz, Siliconen, Epoxharzen und Polyfluorolefinen vertreten. Das Zahlenmaterial jedes Blattes ist mit zahlreichen Literaturangaben und einer Zusammenstellung der zugehörigen deutschen und ausländischen Normen ergänzt. Lieferungen 1 und 2 der *Physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe* bilden zusammen bereits eine außerordentlich nützliche Quelle für das rasche Nachschlagen von Kennwerten, Normen und Literaturhinweisen auf dem gesamten Werkstoffgebiete.

Franz Aepli

Advances in Cancer Research, Vol. 8. Herausgegeben von A. HADLOW und S. WEINHOUSE. VIII + 482 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 17.00. – Die *Advances in Cancer Research* stellen sich zur Aufgabe, die vielfältigen Arbeitsrichtungen der Krebsforschung in Übersichtsartikeln zur Darstellung zu bringen. Ein großer Teil des vorliegenden 8. Bandes ist zwei Aspekten der chemisch induzierten Carcinogenese gewidmet: eine Arbeit von E. L. WYNDER und D. HOFFMANN bietet einen ausführlichen Überblick über die krebszeugenden Eigenschaften von Tabakrauch im Tierexperiment, welcher eine willkommene Ergänzung zu den in letzter Zeit viel zitierten statistischen Untersuchungen darstellt. Daneben weist ein Artikel von H. F. KRAYBILL und M. B. SHIMKIN auf die Entstehung carcinogener Produkte in Nahrungsmitteln durch industrielle Vorbehandlung oder durch Verunreinigung mit Pilzorganismen hin, deren Konsequenzen bisher glücklicherweise nur an tierischen Organismen (Forellen und Ratten) nachgewiesen worden sind. Im Zusammenhang mit dem Problem der Carcinogenese befaßt sich eine weitere Übersicht von A. F. HOWATSON mit der Frage der Struktur tumor erzeugender Viren. Allerdings erscheint die Zugehörigkeit dieser Frage zum Krebsproblem etwas fragwürdig, indem eine Korrelation zwischen der äußeren Virusstruktur und krebs-induzierenden Eigenschaften offenbar nicht besteht, und indem außerdem auf die strukturellen Verhältnisse bei den Virus-Nucleinsäuren nicht eingegangen wird. Ebenso ist ein Artikel von M. J. KOPAC und G. M. MATEYKO über nucleoläre Chromosomen vor allem allgemein-biologischen Fragen gewidmet, beschäftigt sich zum Teil auch mit anderen, durch eine spezielle Struktur charakterisierten Chromosomen, läßt dagegen den Zusammenhang mit dem Krebsproblem weitgehend vermissen. Von großem Interesse ist andererseits eine Arbeit von H. BUSCH und W. J. STEELE über Proteine des Zellkerns in Krebszellen. Die Existenz eines offenbar für Krebszellen spezifischen nucleären Proteins berechtigt zur Hoffnung, daß auf dieser Grundlage eingehendere Kenntnisse über den grundsätzlichen biochemischen Unterschied zwischen normalen und neoplastischen Zellen gewonnen werden können. Zusammenfassend bieten die *Advances in Cancer Research* auch in diesem neuen Band einen wertvollen Beitrag für einen Überblick über die erzielten Fortschritte auf den verschiedensten Gebieten der Krebsforschung.

R. Schindler

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1: *Ablative Polymers to Amino Acids*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XVIII + 893 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden £ 18.15.0. – Mit dem vorliegenden 1. Band der *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* wird ein imponierendes Gesamtwerk der makromolekularen Chemie und Technologie begonnen, das in zwölf Bänden unsere gegenwärtigen Kenntnisse auf dem Gebiet der Kunststoffe, Kunstharze, synthetischen Fasern, Kautschuke und der biologisch wichtigen Polymeren umfassen soll. Die Herausgeber HERMAN F. MARK, NORMAN G. GAYLORD und NORBERT M. BIKALES bürgen für eine der Größe dieser Aufgabe entsprechende Konzeption, die in der Auswahl der vielen Mitarbeiter zum Ausdruck kommt. Es handelt sich dabei um erstklassige Fachleute aus Wissenschaft und Industrie, die auf den behandelten Gebieten hervorragende Arbeit geleistet haben. – Der vorliegende 1. Band des Werkes umfaßt die Begriffe «Ablative Polymers» bis «Amino Acids» und behandelt außerdem die Schleifmittel, das Acetylen, die aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren, das Gesamtgebiet der Acrylsäurederivate, die Adsorption, die Alkohole, Aldehyde, die Alkalimetalle, die Alkydharze, Allylpolymeren, Aluminiumverbindungen und die Amine. Dabei wird bei jedem Monomeren und Polymeren eine Übersicht über die Eigenschaften, die Herstellungsmethoden und auch die theoretischen Grundlagen gegeben. Alle Einzelbeiträge sind auf die Bedeutung für das Polymergebiet zugeschnitten und andere Verwendungen weggelassen. So wird z. B. die Adsorption nur vom Standpunkt der Adsorption von Makromolekülen an Grenzflächen behandelt. – Besonders lesenswert sind die Kapitel über die Acrylsäurederivate, die Acroleinpolymeren und über die Säurederivate. Sehr wertvoll sind die nach jedem einzelnen Kapitel angegebenen Literaturübersichten, die größtenteils die Publikationen bis 1963 wiedergeben. – Im ganzen gesehen liegt hier der Anfang eines außerordentlich wichtigen und umfassenden Werks vor, auf dessen weitere Bände man gespannt sein kann. Da jedes Jahr zwei Bände vorgesehen sind, ist der Anschluß an die rasch verlaufende Entwicklung auf dem makromolekularen Gebiet gewährleistet. Druck und Ausstattung des Werks sind ausgezeichnet. Es dürfte in keiner größeren Bibliothek fehlen.

H. Hopff

The Systematic Identification of Organic Compounds. A Laboratory Manual. Von R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN. X + 458 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 59 s. – Die Autoren des nun bereits in fünfter Auflage erschienenen Werkes setzten sich zum Ziel, den Studierenden mit den theoretischen und praktischen Grundlagen der Identifizierung organischer Stoffe vertraut zu machen und dabei vor allem sein Verständnis für das chemische Verhalten funktioneller Gruppen zu fördern. Dementsprechend wurden die modernen instrumentellen Methoden, welche die Identifizierung wesentlich erleichtern können, nur in beschränktem Rahmen behandelt. Da für die Trennung von Gemischen organischer Substanzen bis heute kein allgemeingültiger Analysengang zur Verfügung steht, muß der Experimentierende über die Zweckmäßigkeit der jeweils anzustellenden Versuche selbst entscheiden. Die qualitative organische Analyse erzieht daher zu selbständigem Denken und stellt eine ausgezeichnete Vorbereitung für die wissenschaftliche Forschungsarbeit dar. – Bezüglich Stoffumfang hat sich gegenüber der letzten Auflage (vgl. *Chimia* 10 [1956] 119) keine sehr wesentliche Erweiterung ergeben. Es möge daher ein kurzer Hinweis auf die in der fünften Auflage vorgenommenen Änderungen genügen. – Ohne auf die nützlichen Löslichkeitsprüfungen zu verzichten, haben die Autoren die Einteilung in Löslichkeitsklassen (S_1 , S_2 , A_1 usw.) fallengelassen, um zu verhindern, daß der Studierende sich an ein festes Analysenschema hält, welches nicht in jedem Fall befriedigen kann. Die Kenntnis der Löslichkeit organischer Stoffe stellt eine wichtige Voraussetzung für deren Trennung dar. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß die beiden Abschnitte «Solubility Behavior» und «The Separation of Mixtures» in dieser Reihenfolge behandelt werden. Das Kapitel über die Anwendung spektroskopischer Methoden zur Ermittlung funktioneller Gruppen erfährt eine wertvolle Ergänzung, indem in der neuen Auflage neben der IR- und UV-Spektroskopie auch die Protonenresonanz-Spektroskopie kurz beleuchtet wird. Es sei schließlich noch erwähnt, daß die Zahl der in Tabellen zusammengestellten Derivate um rund 700 erhöht worden ist. – Das vorzüglich ausgestattete Werk bedarf keiner Empfehlung mehr. Es gehört seit Jahrzehnten zur Standardliteratur des Chemieunterrichtes und bietet auch dem in der Praxis tätigen Chemiker manche wertvolle Anregung.

M. Sahli

Steroid Drugs, II: Index of Biologically Active Steroids. Von N. APLEZWEIG. X + 449 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 10.50. – Im vorliegenden 2. Band der *Steroid Drugs* sind 1954 biologisch aktive Verbindungen, die in wissenschaftlichen Zeitschriften oder Patenten beschrieben sind, katalogisiert. Berücksichtigt sind die Östran-, Androstan- und Pregnanderivate. Die herzkaktiven Steroide werden nicht besprochen. Ihre tabellarische Erfassung wäre ein Postulat für die Zukunft. – In einer einleitenden Übersicht sind die strukturellen Merkmale und die biologischen Aktivitäten der wichtigsten Vertreter zusammengestellt. In der Haupttabelle werden in übersichtlicher Anordnung systematischer Name, Strukturformel, Literaturzitat und schlagwortartig die biologische Wirkung angegeben. Eine abschließende Tabelle enthält die etwa 120 Steroide, die gegenwärtig im Handel sind, mit Angabe von Handelsname und Hersteller. Die riesige Zahl von bekannten aktiven Verbindungen ist in der Tat sehr beeindruckend! Ein Anfänger auf dem Steroidgebiet mag angesichts dieses Materials zunächst den Mut verlieren. Doch ist der Modifikation der herkömmlichen Steroide, die heute leicht und billig wie irgendein chemisches Produkt zugänglich sind, keine Grenze gesetzt, so daß auch heute noch mit Neuentwicklungen in chemischer und biologischer Richtung zu rechnen ist. Das Kompendium wird deshalb besonders in den industriellen Forschungslaboratorien als Nachschlagewerk sehr willkommen sein und manche Kartei ersetzen.

Ch. Tamm

Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Von W. HUBER. XII + 280 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1964. Gebunden DM 35,-. – Vor etwa dreißig Jahren haben CONANT und HALL erstmals organische Lösungsmittel für die titrimetrische Bestimmung schwacher Basen eingeführt. Seitdem hat die Anzahl der verwendeten Lösungsmittel bei der alkalimetrischen und acidimetrischen Titration und somit diejenige der titrierbaren Verbindungen stark zugenommen. – W. HUBER versucht im vorliegenden Buch die wichtigsten Resultate dieser Entwicklung zusammenzufassen. Es handelt sich dabei um eine gute Literaturzusammenstellung, die in erster Linie für den Analytiker bestimmt ist. Nicht erstaunlich ist, daß die Theorie (erster Teil, 120 Seiten) bei dieser raschen Entwicklung nicht Schritt gehalten hat, so daß viele Titrationsvorschriften aus praktischer Erfahrung entstanden sind. Eine Ausnahme bilden

in dieser Hinsicht die grundlegenden Arbeiten von KOLTHOFF und BRUCKENSTEIN. Im zweiten Teil (130 Seiten) werden die Titrationsverfahren besprochen, und zwar mit so vielen Einzelheiten, daß besonders der Anfänger davon profitieren kann. Die Verwendung von etwa 30 verschiedenen Lösungsmitteln wird diskutiert, was die Bestimmung von Basen bis pK_B im Wasser < 15 und von Säuren bis pK_A im Wasser < 20 ermöglicht. Das Buch schließt mit einer großen Anzahl Tabellen mit Angaben über die Säuren- und Basenstärke in wässriger Lösung und in Eisessig sowie über die Dielektrizitäts- und die Autopropolysenkonstanten von Lösungsmitteln. – Im allgemeinen zeichnet sich das Werk durch eine klare Darstellung und ein ausführliches Literaturverzeichnis aus. Im ersten Teil werden stellenweise bekannte Begriffe in ungeeigneter Weise verwendet, so etwa «Protionierungsgrad» für den Quotienten c_B/c_{HB^+} . G. Anderegg

Allgemeine und physikalische Chemie. Von W. SCHULZE. 1. Teil. 6., verbesserte Auflage. Sammlung Göschel, Band 71. 139 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Broschiert DM 3,60. – Beim Aufschlagen des Bändchens fallen dem Leser deutsche Buchstaben als Symbole für Reaktionseffekte auf. Er vermutet daher, und wie die nähere Prüfung zeigt, mit Recht, daß im wesentlichen eine Einführung in die Chemische Thermodynamik dargeboten wird in einer Weise, wie sie z.B. aus H. ULICH'S *Chemische Thermodynamik* (1930) wohl bekannt ist. Es ist hier nicht der Ort, zu diskutieren, ob dieser Weg der logischste oder der didaktisch zweckmäßigste sei – neuerdings werden ja auch andere beschritten. Vielmehr stellt sich die Frage, ob der Autor auf dem befolgten Wege und in dem gegebenen Umfang eines Göschel-Bändchens dem Thema gerecht wurde. Sie darf bejaht werden. Die gedrängte und trotzdem leicht lesbare und präzise Darstellung gibt dem Nichtchemiker einen guten Überblick über Ziele und Mittel der klassischen Chemischen Thermodynamik und dürfte auch dem Chemiker als Einführung oder Repetitorium gute Dienste leisten.

K. Huber

Advances in Photochemistry. Herausgeber: W. ALBERT NOYES jr., GEORGE S. HAMMOND und J. N. PITTS jr. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney. Vol. I: X + 443 Seiten, 1963, Gebunden 124s. Vol. II: X + 454 Seiten, 1964, Gebunden 125s. – In den ersten beiden Bänden der in sehr rascher Folge erscheinenden *Advances in Photochemistry* versuchen 25 Autoren aus den USA, Kanada, England, Sowjetunion und Ägypten die lawinenartigen Entwicklungen der letzten zehn Jahre zusammenfassend darzustellen. Wie bei vielen ähnlichen Gemeinschaftswerken muß man auch in diesen «Advances» Unterschiede in theoretischen Auffassungen und wissenschaftlichem Vokabular einzelner Autoren in Kauf nehmen, die schon durch ihre verschiedenen Disziplinen – theoretische, physikalische bzw. organische Chemie – als unvermeidbar erscheinen. Weniger verständlich und daher bedauerndswert ist dagegen eine eher oberflächliche Behandlung einiger weniger Kapitel, die man auch durch den Wunsch einer raschen Veröffentlichung persönlicher Beiträge nicht entschuldigen kann, auch nicht in der Hitze der Konkurrenzgefechte! – Trotz dieser kleinen Schönheitsfehler sind die beiden vorliegenden Bände sehr warm zu begrüßen. Sie gehören auf die Arbeitstische des Praktikers und des Theoretikers an den Hochschulen und in der Industrie. Ganz besonders sollen es die Industriechemiker beachten, daß die photochemischen Arbeitsmethoden in der organischen Chemie Gebiete erschlossen haben, von denen man noch vor kurzem kaum zu träumen wagte. Auch in diesem Zusammenhang ist den drei sehr verdienten Herausgebern für ihre Bemühungen zu danken. Zusammen mit anderen an der Photochemie interessierten Fachgenossen erwartet der Unterzeichnete mit großem Interesse das Erscheinen der nächsten Bände. O. Jeger

Synthetische Fasern. Herstellung und Verarbeitung. Von F. FOURNÉ. XXII + 955 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Gebunden DM 185,-. – FRANZ FOURNÉ nennt im Vorwort des von vierzehn Autoren verfaßten Buches als Anlaß für die Herausgabe «die dringende Notwendigkeit nach einem zusammenhängenden Bericht aus der Praxis für die Praxis über das Wichtigste in Herstellung und Verarbeitung der Synthefasern». Der Inhalt der Bücher von R. HILL, *Fasern aus synthetischen Polymeren*, und von J. J. PRESS, *Man-Made Textile Encyclopedia*, sowie die Maschinen und Verfahren der klassischen Textilindustrie werden als bekannt vorausgesetzt. Das äußerst umfangreiche vorgelegte Material, das der Patentliteratur, wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Firmenmitteilungen entstammt (und damit recht heterogen ist), wird in zwanzig Kapitel aufgeteilt: nach einer knappen Einleitung, die auch wirtschaftliche Angaben enthält (welche naturgemäß unvollständig und nicht auf

den letzten Stand gebracht sind), folgen 150 Seiten über die Herstellung der Fasern (Polyamide, -ester, -acrylnitril, -vinylchlorid, -olefine mit kurzen Hinweisen auf andere Typen), die jeweils Rohstoffe und Herstellung des Polymers, das Spinnen und Verstrecken beschreiben, wobei versucht wird, den Umfang des Textes der wirtschaftlichen Bedeutung der Faser anzupassen. Auf wenigen Seiten wird die Aufarbeitung von Polyamid und -esterabfällen sowie die Rückgewinnung von Lösungsmitteln beschrieben. Auf wiederum 150 Seiten wurden die vielfältigsten Angaben über Fasereigenschaften zusammengetragen und ebenfalls nach Faserart geordnet. Knappe 20 Seiten handeln von Untersuchungsmethoden und der Identifizierung unbekannter Proben. Dem Spinnen auf Maschinen der Baumwoll-, der Streich- und Kammgarnspinnerei sowie dem Direktspinnen werden 90 Seiten gewidmet. Im Kapitel über die Garnvorbereitung werden Schrumpfen, Zwirnverfahren, Garnkonstruktion, das Schlichten von Einzelfäden und das Conen abgehandelt (40 Seiten). Im 50seitigen Kapitel «Weberei» folgen nach einleitenden Bemerkungen über die Technologie der Weberei und -vorbereitung Abschnitte über Schußvorbereitung, die eigentliche Weberei, schützenloses Weben und Gewebefehler, die bei diesen Prozessen entstehen können. Ähnlich handelt das Kapitel Wirkerei und Strickerei zuerst von den Maschinen, dann von den verschiedenen Produkten (Strickwaren, Trikot, Strümpfe, Kettgewirke, 60 Seiten). Dem Kapitel Fixieren (30 Seiten) folgt eine reichhaltige Sammlung von Färbvorschriften (80 Seiten) und von analogen Rezepten für das Bedrucken von Geweben (30 Seiten). Ein Kapitel über das Waschen schließt an (40 Seiten). Abschließend sprechen ganz kurze Kapitel von Effekt- und Spezialzwirnen, Kräuselgarnen (über welche recht unvollständig berichtet wird), Reifencord, von der elektrostatischen Aufladung (die 7 Seiten zu dem in der Praxis außerordentlich wichtigen Problemkreis können den Fragen des Praktikers nicht gerecht werden), dem Plissieren, von Nonwoven Fabrics und schließlich von der mikroskopischen Beurteilung von Fehlern (15 Seiten). – Es ist nicht gerade überzeugend gelungen, die Fülle des zusammengetragenen Materials zu einem geschlossenen Bild zusammenzufügen. Dazu wird zu kommentarlos die unterschiedlichste Literatur aneinandergereiht. Der Praktiker wird auch aus Skizzen oder Photos von Apparaten der verschiedensten Hersteller, die – was selbstverständlich ist – nicht dem derzeitigen Stand der in Betrieb stehenden Spitzenprodukte entsprechen, wenig Handgreifliches zur Beantwortung von Fragen aus dem eigenen Betrieb finden. Wie weit die sehr stark vertretene Patentliteratur dem im Vorwort angesprochenen Praktiker ein konkretes Bild der wirklichen Produktion vor Augen führt, bleibe ebenfalls dahingestellt. Und doch ist zurzeit das Buch einzigartig in seinem umfassenden Charakter und gewährt demjenigen rasche Einführung, der sich über ein nicht vertrautes Gebiet orientieren will. Die rund 600 Stichworte des Inhaltsverzeichnisses ermöglichen das schnelle Finden interessierender Unterlagen; die Eigenschaften eines Kompendiums erreicht das Buch aber nicht. Es ist einwandfrei aufgemacht und enthält erfreulich wenig Druckfehler. A. Krieger

Organische Chemie. Ein Lehrbuch für Naturwissenschaftler, Mediziner und Techniker. Von FRIEDRICH NERDEL. 2., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 209 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Gebunden DM 18,-. – Übliche Lehrbücher der organischen Chemie, die den Anspruch erheben, unsere Studenten reell nach heutigen Gesichtspunkten in dieses recht umfangreiche Wissensgebiet einzuführen, kommen auch bei weiser Beschränkung auf das Wesentliche naturgemäß selten unter eine Seitenzahl von rund 500. Für den Nichtchemiker, also den Mediziner und den Naturwissenschaftler usw., stellt sich daher oft die berechtigte Frage, ob es sich lohne, ein solches Werk «durchzustoßen» oder ob es nicht auch weniger Arbeit erheischende didaktische Mittel gebe, die die Grundzüge der organischen Chemie «billiger» vermitteln könnten. Das vorliegende Lehrbuch stellt nun einen Versuch dar, auf nur 200 Seiten die ungewöhnliche Mannigfaltigkeit des Stoffes und der damit verbundenen theoretischen Probleme, wie sie ganz speziell die organische Chemie beherrscht, aus den Grundbegriffen der chemischen Bindung heraus zu deduzieren. Demgemäß mußte die sonst übliche Lehrbuchsystematik verlassen werden zugunsten einer einfacheren und auch anschaulicheren Darstellung. Zuerst werden leichtfaßlich und knapp die Grundzüge der theoretischen organischen Chemie hergeleitet, die sich durch saubere Definitionen der Begriffe auszeichnen und dem Anfänger keine besonderen Schwierigkeiten bereiten dürften. Der zweite Teil bringt unter dem Titel «Systematische organische Chemie» die wichtigsten Verbindungstypen und ihre Reaktionen, ohne sich in Einzelheiten zu ergeben. Die vielfältige Variationsmöglichkeit der organischen Verbindungen wird am willkürlich gewählten Bei-

spiel der Terpene explizite vor Augen geführt. Ob die Wahl der Terpene im Hinblick auf den Leserkreis, an den sich das Lehrbuch hauptsächlich wendet, sehr glücklich ist, kann nicht ohne weiteres mit ja beantwortet werden; die Gruppe der Steroide könnte sich unter Umständen noch besser eignen. In einem dritten, vierten und fünften Teil wird die große praktische Bedeutung der organischen Chemie an einer Auswahl gut geeigneter Beispiele erläutert. Das Studium dieser Kapitel vermittelt dem Studenten wesentliche Einblicke in die Chemie makromolekularer Stoffe, der Lösungsmittel, Weichmacher, Tenside und der Lebensvorgänge. Den Abschluß bilden kurze Erläuterungen über physikalische und chemische Analysemethoden. Der Aufbau dieses in seiner Grundkonzeption sicher neuartigen Lehrbuches entstammt der Vorlesung «Einführung in die organische Chemie für Hörer aller Fakultäten», die der Autor, Professor F. NERDEL, an der Technischen Universität Berlin hält. Nichtchemikern, die sich einen bewanderten Cicerone wünschen, um unbeschwert in das Reich der Begriffe und Grundvorstellungen der organischen Chemie vorzustoßen, kann das Werk bestens empfohlen werden. E. Rey

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. – Allen Chemikern, auch denen, die sich nicht speziell mit der MO-Theorie beschäftigt haben, ist der Name MULLIKEN ein Begriff. R. S. MULLIKEN ist einer jener Pioniere, die vor rund dreißig Jahren das Fundament zu jenem imposanten Werk legten, ohne welches die Chemie und die Physik der Moleküle nicht mehr auskommen könnten. Es überrascht daher nicht, daß zwei namhafte Theoretiker, P. O. LÖWDIN und B. PULLMAN, den Rücktritt Professors MULLIKEN von seinem Lehrstuhl an der Universität Chicago zum Anlaß genommen haben, durch Herausgabe eines Sammelbandes den großen Meister zu ehren. – Der Band enthält 33 Beiträge, die von Forschern verfaßt wurden, die aktiv auf diesem Gebiet tätig sind und die, wie der Titel ahnen läßt, aus den verschiedensten Gebieten kommen. Unterschiedlich wie die behandelten Probleme sind auch die Anforderungen an den Leser. Obwohl jedem Beitrag eine Einführung vorangeht, sind in allen Fällen gute Vorkenntnisse der Quantenmechanik, der linearen Algebra und der Gruppentheorie vorausgesetzt. Aber sogar jenen Lesern, die dem mathematischen Formalismus nicht ganz zu folgen vermögen, vermittelt der Band einen Eindruck vom heutigen Stand der MO-theoretischen Forschung und von den Wegrichtungen, welche diese Forschung in der nächsten Zukunft einschlagen wird. Unter den Richtungen, die sich im letzten Jahrzehnt abzuzeichnen begannen, und die hier durch mehrere Beiträge vertreten sind, sollen nur zwei herausgehoben werden. – Die eine Forschungsrichtung befaßt sich mit π -Elektronensystemen und geht häufig von der trotz ihrer Einfachheit erfolgreichen Hückelschen Näherung aus. Die MO-Theoretiker streben nun danach – ohne die Einfachheit und Anschaulichkeit ganz preiszugeben –, sich von empirischen Parametern freizumachen und diese nach und nach durch *a priori* berechnete Größen zu ersetzen. Das Ideal, alle meßbaren Werte auf quantenmechanischem Wege *a priori* zu bestimmen, bleibt indessen, trotz massivem Einsatz programmgesteuerter Rechenanlagen, einer zweiten Forschungsrichtung vorbehalten. Diese behandelt die Elektronenstruktur zwei-, drei- und höchstens vieratomiger Molekel und hat bereits Ergebnisse erzielt, die in der Genauigkeit den entsprechenden experimentellen Daten nur wenig nachstehen. – Abschließend läßt sich sagen, daß der Leser dieses Bandes die Einsicht gewinnt, wie mannigfaltig die sich dem Theoretiker heute stellenden Probleme sind und mit wie verschiedenartigen theoretischen Hilfsmitteln sie angepackt werden müssen. F. Gerson

Die Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff. Von R. SCHÖLLNER. Wissenschaftliche Taschenbücher, Band 23. 195 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1964. Broschiert DM 12,50. – Das vorliegende Taschenbüchlein vermittelt eine reiche Auswahl an Informationen über Autoxydationsreaktionen in den verschiedensten organischen Stoffklassen. Die große Fülle der behandelten Beispiele macht es sicherlich für den Praktiker zu einem nützlichen Hilfsmittel einer ersten Orientierung auf dem Gebiete. Ein Hauptteil des Büchleins, der nach den Stoffklassen: Substituierte Aromaten, Olefine, Diene, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Aldehyde, Äther und Alkohole geordnet ist, befaßt sich mit der Flüssigphasenoxydation dieser Verbindungen. Besonders hervorgehoben ist hierbei die photochemische Oxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Ein kleineres Kapitel widmet sich der technisch wichtigen Gasphasenoxydation. – Für den Praktiker dürften vor allem die zahlreichen Hinweise auf Anwendungen auf den Gebieten der Autoxydationskatalyse, der

autoxydationsverhindernden Stoffe und der Sensibilisation bei photochemischen Prozessen von Bedeutung sein. Daß der Autor das Literaturverzeichnis auf einige wenige Monographien und größere zusammenfassende Arbeiten beschränkt hat, ist bei der gewählten, auf den Rahmen des Taschenbuchformates zugeschnittenen knappen Darstellung verständlich, vermindert jedoch deren Informationswert. Wünschbar wären eventuell auch an verschiedenen Stellen vermehrte Beachtung der thermodynamischen Verhältnisse und Hinweise auf modernere theoretische Anschauungen. S. Fallab

Die Alchemie des Andreas Libavius. Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie in Verbindung mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 768 Seiten mit 37 Faksimile-Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Gebunden DM 98,-; Vorzugsausgabe in Halbleder, handnummeriert von 1 bis 300, DM 140,-. – Für das chemische Schrifttum bedeutet dieses Werk von LIBAVIUS (1550–1616) einen Markstein, seitdem es in deutscher Übersetzung vorliegt. Den lateinischen Originaltext konnte man nur schwer verstehen, da die spezifische alchemische Sprache in keinem Wörterbuch fachgerecht zu finden ist. Auf Grund seiner schriftstellerischen Tätigkeit (Themen der Pharmazie, Philologie, Logik und Theologie umfassend) kam der Verfasser zur Überzeugung, in seiner Epoche seien auf den meisten wissenschaftlichen Gebieten erhebliche Fortschritte erzielt worden – mit Ausnahme der ihn als Arzt besonders interessierenden Alchemie. Er versuchte daher, dieses Gebiet durch experimentelle, organisatorische und didaktische Tätigkeit zu fördern. Und hierzu gehört das vorliegende Lehrbuch. Da es aber noch vollständig in der mittelalterlichen Denkweise und Terminologie befangen war, hatte sich die Förderung auf die alchemistische Forschungsebene beschränkt. Es dauerte ja noch zwei Jahrhunderte, bis DALTON den Atombegriff schuf und damit die eigentliche Chemie als exakte Wissenschaft begründete. – Unter Alchemie verstand man die Kunst (!), Präparate durch nachträgliche Veredlung von Stoffen herzustellen, die man als Magisterien bezeichnete und die aus natürlich vorkommenden Materialien durch Entfernung äußerer Fremdstoffe gewonnen wurden. So bestand das «magisterium coloris» darin, den Farblton einer Oberfläche auf höchste Reinheit und Intensität zu bringen. Zur alchemischen Veredlung von Magisterien diente dem Scheidekünstler die sogenannte Handgriffslehre, nach heutiger Terminologie alle erforderlichen verfahrenstechnischen Operationen umfassend. – Im ersten Teil des Buches von LIBAVIUS wird die Handgriffslehre dargelegt und im zweiten Teil das Gebiet der Magisterien erläutert. Angefügt ist ein Bilderteil, der aber zu umfangreich erscheint. Mehr als 180 Ofenbilder unterscheiden sich vorwiegend durch zufällige Äußerlichkeiten voneinander; eine zielbewußt kommentierte Auswahl weniger Typen wäre instruktiver. Am Schluß haben die Herausgeber ein ausgezeichnetes, fünfzig Seiten umfassendes Lehrgebäude der Alchemie angefügt, das die oft schwerverständliche Sprache der Alchemisten klärt. – In alchemischen Schriften treten Analogien und Homologien zu heutigen chemischen Begriffen und Vorstellungen nur dann klar hervor, wenn die Terminologie bei der Übersetzung kritisch behandelt wird. Das erfordert allerdings ein besonderes Wissen, mühselige Arbeit und völlige Hingabe. Da die Übersetzer diese schwierige Aufgabe vorzüglich erledigt haben, seien sie namentlich aufgeführt: M. ATTERER, K. DEICHGRÄBER, K. RUMPF und F. REX. – Historisch und technologisch ist dieses Werk für jeden sehr aufschlußreich, der sich für Chemie interessiert. Die überaus anregende Lektüre erweckt nicht nur eine längst vergangene Epoche zu neuem Leben, sie lehrt uns auch unsere gegenwärtige Situation besser verstehen und vermittelt einen tiefen Einblick ins Werden der wissenschaftlichen, industriellen und anwendungstechnischen Chemie. – Dem Gmelin-Institut für anorganische Chemie in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften sowie der Gesellschaft Deutscher Chemiker müssen wir sehr dankbar sein für die Herausgabe dieses Werkes. Ein besonderes Kompliment gehört dem Verlag Chemie für die ausgezeichnete Ausstattung des Buches. A. V. Blom

Oligosaccharides. Von R. W. BAILEY. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology, Biochemistry Division, Vol. 4. VIII + 179 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 60s. – Der Untertitel dieses Bandes «A comprehensive account of all known sugars of the oligosaccharide class of compounds» sagt alles. Der Autor hat als erster in übersichtlicher Form alle Oligosaccharide, die ihm bis Ende 1962 bekannt wurden, zusammengestellt. Dabei versteht er unter Oligosacchariden glykosidisch verknüpfte Zucker aus bis zu zehn monosaccharidischen Bausteinen (einfache Zucker, Amino Zucker,

Uronsäuren). Das rasche und sichere Auffinden einer Verbindung wird noch durch ein zusätzliches Verzeichnis von Trivialnamen und Synonyma sowie einen "classified index" – ein alphabetisches Verzeichnis der Monosaccharidkomponenten der Oligosaccharide – erleichtert. Dagegen fehlt ein Autorenverzeichnis. Die Tabellen werden ergänzt durch summarische Kapitel über Vorkommen, Darstellungsmethoden und Strukturaufklärung von Oligosacchariden. Als Nachschlagewerk ist dieses Buch für Zuckerchemiker und Biochemiker eine sehr wertvolle Bereicherung der einschlägigen Literatur.

D. Beck

Industrielle Keramik, 1. Band: *Die Rohstoffe*. Von F. SINGER und S. S. SINGER. XII + 542 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York 1964. Gebunden DM 60,-. – Band 1 des insgesamt drei Bände umfassenden Werkes ist soeben in deutscher Ausgabe erschienen. Der Übersetzer, Dr. KURT ZIMMERMANN, ist sowohl als keramischer Fachwissenschaftler als auch als Dozent bestens ausgewiesen. Der vorliegende Band 1 behandelt im wesentlichen konventionelle und neuartige Rohstoffe der Keramik, ihre Eigenschaften, Vorkommen, Gewinnung und Untersuchungsmethoden. In dem Werk ist die wichtigste neuere und in besonderem Maße die englische und amerikanische Literatur verarbeitet. Im einzelnen wird den plastischen Rohstoffen ein großer Teil des Buches gewidmet, wobei nach analytischen Daten und dem jeweiligen Verwendungszweck gruppiert wird. Die unterschiedlichen Eigenschaften werden nach den aus der Literatur bekanntgewordenen Untersuchungsergebnissen zusammengefaßt und gegenübergestellt. Ein weiterer Abschnitt wird den unplastischen Rohstoffen eingeräumt. Hierbei werden nicht nur die klassischen Materialien wie Quarz und Feldspat, sondern auch die durch die moderne Rohstoffindustrie bereitgestellten Zusatzstoffe, wie beispielsweise Wollastonit, Lithiumverbindungen oder Ausgangsmaterialien für die Hochtemperaturkeramik besprochen. Der Rahmen ist hierbei so weit gesteckt, daß auch in kurzen Zügen die Glasurrohstoffe, Trübungs- und Färbemittel, der für die Gießformen notwendige Gips und Wasser als Rohstoff behandelt werden. Weiterhin gehen die Verfasser auf Verflüssigungsmittel, Peptisatoren, organische Binder und auf den «Rohstoff» Stahl ein, der im Mundstück- und Matrizenbau in der Keramik verwendet wird. In folgenden Kapiteln wird das keramische Brennen auf Grund chemisch-physikalischer Grundlagen beschrieben, außerdem die Gewinnung und Reinigung von Tonen in knapper Form und in einem 140 Seiten umfassenden Überblick die einschlägigen keramischen Laboratoriumsmethoden. Neu ist in diesem Zusammenhang ein kurzer Abschnitt über Betriebskontrollen. Es werden einige Schemata für die verschiedenen keramischen Branchen genannt. Das Buch ist durch viele Bilder, Diagramme und Tabellen illustriert, so daß sich auch der Nichtfachmann Klarheit über Fragen verschaffen kann. Im Anhang werden verschiedene Tabellen aufgeführt, in denen Siebgebungsbezeichnungen, Viskositätsmasse und die zu Wärmemessungen üblichen Brennkessel nebst wichtigen Normen zusammengestellt sind. Den Abschluß des 1. Bandes bildet ein etwas knapp gehaltenes Sachverzeichnis.

R. Herrmann

Stofftransport durch Membranen. Von R. SCHLÖGL. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 9. XII + 123 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1964. Gebunden DM 24,-. – Das zu besprechende Werk von R. SCHLÖGL bildet Band 9 der von W. JOST herausgegebenen Serie «Fortschritte der physikalischen Chemie», die 1957 mit einer Monographie über Diffusion ihren Anfang nahm. Nr. 9 ist – wie übrigens schon Nr. 1 – von einer Kapazität auf dem behandelten Gebiet verfaßt. Weitere Kennzeichen: hohes Niveau, bewußt konzentrierte Darstellung; viel Information verarbeitet, organisiert und lesbar dargestellt. Das Literaturverzeichnis (401 Titel) einerseits und die Hauptpunkte der erwähnten, in 6 Kapiteln auf 102 Seiten mitgeteilten Information andererseits werden ausgezeichnet ergänzt, zusammengefaßt und neu strukturiert durch eine historische Übersicht von 4 Seiten. – Die weitere Besprechung ist, wie stets, schwierig; für eine Auseinandersetzung mit Inhalt und Darstellungsweise fehlt hier der Platz. Am dringendsten ist vielleicht folgende Bemerkung: Durch den Titel des Werkes werden sich viele angesprochen fühlen. Membranen sind heute wichtig, für den Biologen wie für den Techniker (Wasserentsalzung!). Den Interessenten ist zu sagen (soweit sie nicht Membranspezialisten sind; die wissen es und werden das Buch von SCHLÖGL sowieso lesen), daß es in dieser Monographie um physikalische Chemie oder Physik, vorwiegend Kontinuumsphysik geht. Die verwendeten Modelle sind heuristisch und nicht realistisch. (Bis Seite 52 haben die Membranen gar keine Eigenschaften!) Man findet keine morphologischen Beschreibungen, auch keine Aufzäh-

lung und Bekomentierung besonders imponierender Effekte, dargestellt werden physikalisch-chemische *Prinzipien des Stofftransportes*. Die Mitarbeit des Lesers ist erforderlich, es braucht aber nicht unbedingt sehr spezielle und «hohe» Vorkenntnisse. Ein gutes und anregendes Buch!

F. Grün

Chemistry and Physics of Polycarbonates. Von H. SCHNELL. XII + 225 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 96 s. – Mit dem vorliegenden Band IX der *Polymer Reviews* von H. F. MARK und E. H. IMMERGUT wird die Serie der Monographien über Spezialgebiete der makromolekularen Chemie erfolgreich fortgesetzt. Das Buch behandelt die Chemie und Physik der Polycarbonate aus der Feder des Erfinders. Bei der Persönlichkeit von H. SCHNELL ist für eine kompetente Darstellung des Gebiets volle Gewähr gegeben. Nicht nur die Chemie der Polycarbonate, sondern auch die Herstellung der wichtigsten Ausgangs- und Zwischenprodukte sowie die Struktur und Eigenschaften und die Anwendungsgebiete werden von hoher Warte sachverständig und kritisch beleuchtet. Die dem Werk beigegebenen Tabellen zeigen, wie gründlich das ganze Gebiet der Polycarbonate wissenschaftlich und technisch erschlossen wurde. Jeder Fachmann auf dem Kunststoffgebiet wird dieses Werk mit großem Genuß und Gewinn lesen. Besonders wertvoll sind die nach jedem Kapitel eingestreuten Literaturhinweise, die den Stand bis in die neueste Zeit wiedergeben. Das Buch kann jedem, der sich über das Gebiet der Polycarbonate orientieren will, auf das wärmste empfohlen werden.

H. Hopff

Praxis der Abwasserreinigung. Von W. HUMMANN. Zweite, neubearbeitete Auflage. VIII + 119 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York 1964. Gebunden DM 23,50. – Das Buch ist eine Einführung in die praktischen Aufgaben der Abwasserreinigungstechnik. Die den Reinigungsverfahren zu Grunde liegenden Prozesse werden beschrieben und erläutert. Hierauf folgen Hinweise auf Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren sowie vor allem auf die sich in der Praxis ergebenden Schwierigkeiten. Abwasseringenieure, Gewässerschutzchemiker und Biologen sowie Betriebsleiter, Verwaltungsbeamte und Klärwärter mögen das Buch als einen brauchbaren Helfer zur Hand nehmen. – Die vorliegende zweite Auflage bringt nützliche Ergänzungen mit Bezug auf die in neuerer Zeit entwickelten Methoden und Instrumente zur kontinuierlichen Überwachung von Kläranlagen, zur automatischen Probenahme und zur Registrierung von Meßwerten. Im neuen Kapitel «Betriebschwierigkeiten durch Detergentien» sind wertvolle Angaben über die Wirkungen der waschaktiven Stoffe enthalten, z. B. über die Entfernung von Detergentien aus dem Abwasser, über deren Abbaubarkeit in biologischen Anlagen und über den Einfluß der waschaktiven Substanzen auf die Schlammfäulung. Im Diagramm von Abb. 91, das diesen Zusammenhang erläutert, sind die Legenden in umgekehrter Reihenfolge zu lesen.

F. Zehender

The Solubility of Nonelectrolytes. Von J. H. HILDEBRAND und R. L. SCOTT. XIV + 488 Seiten. Dover Publications, New York. Broschiert \$ 2.50. – Es ist erfreulich, daß das Buch, welches erstmals 1924 aufgelegt und inzwischen zu einem Klassiker auf dem Gebiet der physikalischen Chemie der Nichteletrolytlösungen geworden ist, nun auch in einer billigen, broschiierten, aber trotzdem sehr ansprechenden Ausgabe erhältlich ist. Es handelt sich um einen praktisch unveränderten Neudruck der dritten Auflage von 1950. Allerdings stellt sich hier die prinzipielle Frage, ob es zu verantworten ist, ein Werk aus einem Forschungsgebiet, welches sich in voller Entwicklung befindet, neu aufzulegen, ohne die Ergebnisse der letzten fünfzehn Jahre zu berücksichtigen, denn diese finden nur im Vorwort stichwortartige Erwähnung, ohne jedoch im Buch verarbeitet zu werden. – In bezug auf den Inhalt sei auf frühere Besprechungen verwiesen.

H. Arm

Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry, for the Period 1961–1962. Edited by N. KHARASCH und W. WOLF. X + 260 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris/Los Angeles 1964. Gebunden £ 3 10 s. – Das Anschwellen der chemischen Literatur in den letzten Jahren führte in zunehmendem Maße dazu, daß diese besondere Art bibliographischer Literatur entsteht: Es ist an sich bedauerlich, daß uns heute ein Werk wie das vorliegende überhaupt etwas bieten kann und uns auf Arbeiten hinweist, die uns bei den normalen Literaturrecherchen entgangen sind. Der Eindruck läßt sich jedoch nicht verschrecken, daß eine «Konjunkturdämpfung» bei den Verlegern von wissenschaftlichen Büchern angebracht wäre!

H. Zollinger

Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 3: *Acylation and Related Reactions*. Part I and II. Von G. A. OLAH, XXII, XXVI + 1606 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden beide Teile zusammen 450 s. – Der dritte Teil dieses umfassenden Werkes über Friedel-Crafts- und verwandte Reaktionen erscheint wiederum in zwei Teilen von insgesamt über 1600 Seiten. Darin sind vor allem Reaktionen, die sich von Carbonylverbindungen als elektrophilen Reagentien ableiten, behandelt worden (aromatische Ketonsynthese, Houben-Hösch- und Friesche Reaktion, Vilsmeier-Reaktion usw.). Außerdem enthält der zweite Band noch einige elektrophile Substitutionen, die eigentlich nicht zum Gebiet der Friedel-Crafts-Reaktionen gehören (Sulfierung, Nitrierung, Halogenierung usw.). Man kann sich fragen, ob diese Reaktionen tatsächlich in ein solches Buch gehören, da es kaum anzunehmen ist, daß man ein Werk dieses Titels z. B. für eine Chlorierung konsultieren würde. Konsequenterweise hätte das Werk deshalb sämtliche elektrophilen Substitutionen umfassen sollen, wobei ein zusammenfassendes Kapitel über die Gemeinsamkeiten dieser Reaktionen nützlich wäre, oder dann wäre es wohl richtiger gewesen, auf alle elektrophilen Substitutionen, die nicht zu Friedel-Crafts-Umsetzungen im eigentlichen Sinne gehören, zu verzichten. Ich möchte besonders auf das Kapitel über Nitrierung hinweisen, das eine sehr gute Zusammenfassung über OLAHs eigene Arbeiten in Tetramethylsulfon und Nitromethan als Lösungsmittel darstellt. Auf der andern Seite kommen deshalb die klassischen Untersuchungen über die Nitrierung wohl etwas zu kurz.

H. Zollinger

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- How to Find out in Chemistry*. A guide to Sources of Information. Von C. R. BURMAN. VIII + 220 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 17 s 6 d.
- The Discovery of Radioactivity and Transmutation*. Von A. ROMER. Classics of Science, Vol. 2. XIV + 233 Seiten. Dover Publications, New York 1964. Broschiert \$ 1.65.
- Laboratoriumstechnik für Biochemiker*. Von B. KEIL und Z. SORMOVÁ. Übersetzung aus dem Tschechischen. 925 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1965. Gebunden DM 83,50.
- The Epidermis*. Von W. MONTAGNA und W. C. LOBITZ. XX + 649 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 15.00.
- Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Band XXII. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VII + 370 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1964. Gebunden DM 88,-.
- Organic Complexing Reagents. Structure, Behavior and Application to Inorganic Analysis*. Von D. D. PERRIN. XX + 365 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 90 s.

- Thermal Methods of Analysis*. Von W. W. WENDLANDT. X + 424 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 124 s.
- Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 6. Von F. A. COTTON. 350 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 105 s.
- Fracture Processes in Polymeric Solids. Phenomena and Theory*. Von B. ROSEN. XIV + 835 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 207 s.
- Radiochemistry of Chromium*. Von J. PLICK. Nuclear Science Series Nr. 3007. 64 Seiten. Herausgegeben von der National Academy of Sciences – National Research Council, Washington 1964. Broschiert \$ 0.75.
- Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3. Von A. R. KATRITZKY. XIV + 421 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13.00.
- Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology*, Vol. 3. Herausgegeben von J. N. DAVIDSON und W. E. COHN. XIV + 363 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 11.50.
- Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5. KIRK-OTHMER. 2nd Edition. XIV + 884 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 338 s.
- Methods in Hormone Research*, Vol. III, Part A: *Steroidal Activity in Experimental Animals and Man*. Von R. I. DOREMAN. XII + 532 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 19.00.
- Grundzüge der Biochemie der Pflanzen*. Von W. L. KRETOWITSCH. Übersetzt aus dem Russischen. XII + 473 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1965. Gebunden DM 69,-.
- Psychopharmacological Agents*, Vol. I. Von M. GORDON. Volume 4-1 of Medicinal Chemistry: A Series of Monographs. XVI + 678 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 23.50.
- Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl). Vierte, völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band VI, Teil 3: *Sauerstoffverbindungen I/3*. XLVIII + 832 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1965. Gebunden DM 212,-.
- The Proteins. Composition, Structure and Function*, Vol. III. Von H. NEURATH. Zweite Auflage. XIV + 585 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 21.00.
- Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry*. A Symposium of the International Union of Biochemistry. Herausgegeben von B. CHANCE, R. E. EISENHARDT, Q. H. GIBSON und K. K. LONBERG-HOLM. XII + 400 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 9.00.
- Messung des pH-Wertes*. Von P. WUNDERER. 24 Seiten. Herausgegeben von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin 1965. Broschiert DM 2,50.
- Marktforschung für Kunststoff-Produkte im Wohnungsbau*. Von A. KNECHT. Schriftenreihe der Forschungsstelle für den Handel, Band 7. 196 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1964. Gebunden Fr. 27.80.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacrongrau G-E*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine Ergänzung des Cibacron-E-Ausziehsortiments. Die neue Graumarke dient zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefasern in allen Verarbeitungsstadien, besonders für das Ausziehverfahren. Das neue Produkt ist jedoch auch in den Foulardverfahren einsetzbar. Cibacrongrau G-E läßt sich wie folgt charakterisieren: Sehr gute Ausgiebigkeit, hoher Fixiergrad, gute Löslichkeit, auch in Anwesenheit von Elektrolyten, gute Auswaschbarkeit, in hellen bis mittleren Tönen weiß ätzbar, gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, gute Licht- und Naßechtheiten, trockenreinigungsbeständig; für PVC-Beschichtung und Gummierung sowie für Kunstharzausrüstungen geeignet.

® Registrierte Marke

Zwei neue Küpenfarbstoffe: ® *Sandothrenblau F-N4G*, *Sandothrendruckbraun F-N2R*

In Ergänzung ihres Küpenfarbstoffsortiments brachte die SANDOZ AG, Basel, zwei neue Küpenfarbstoffe auf den Markt.

Sandothrenblau F-N4G, das in den Formen «extra fein Pulver granuliert für Färbung» und «ultradispers Granulat» lieferbar ist, ist die erste warmfärbende Sandothrenblau-marke. Der neue Farbstoff eignet sich zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern und besitzt sehr gute Hypochlorit- und Chloritechtheiten. Mit seiner grünstichigen Nuance stellt er ein wertvolles Kombinations-element neben anderen W-Färbern dar. *Sandothrenblau F-N4G* vermag tote Baumwolle gut zu decken, seine Färbungen können mit dem *Felisol*-Etikett für Wasch- und Innendekorationsartikel ausgezeichnet werden.

Sandothrendruckbraun F-N2R, als «Teig ultrafix» erhältlich, wird nur für den Druck auf Baumwolle und Zellwolle empfohlen. Es ist sowohl für das Normal- als auch für das Zweiphasendruckverfahren geeignet. Die Chlorechtheit der Drucke ist sehr gut, ebenso ihre Licht-, Schweiß- und Lösungsmittelchtheit. Drucke mit *Sandothrendruckbraun F-N2R* Teig ultrafix dürfen deshalb mit dem *Felisol*-Etikett für Wasch-, Innendekorations- und Allwetterartikel versehen werden.

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.

Homage au Professeur Henri de Diesbach

Le 15 mai 1965, le Professeur Henri de Diesbach fête son 85^e anniversaire. Il y aura bientôt deux ans, quelques anciens élèves réunis à Bâle suggéraient de marquer cette date d'un signe durable, par la publication d'un livre anniversaire. L'intention était certes louable, mais il apparut très vite que la réalisation d'un tel projet dépassait de loin les possibilités du petit groupe que constitue l'Association des anciens étudiants en chimie de l'Université de Fribourg. Il fut donc décidé de lancer un appel à l'industrie bâloise des matières colorantes; cet appel rencontra un écho très favorable: les Maisons Ciba, Geigy et Sandoz assurèrent de leur appui financier ce projet que, par la personnalité même de son destinataire, elles jugeaient propre à seconder leurs efforts visant à promouvoir l'enseignement et la recherche dans le domaine de la chimie des colorants. L'Association Suisse des Chimistes, pour sa part, accordait gracieusement l'hospitalité des colonnes de sa revue Chimia pour un numéro exclusivement réservé à cet événement. L'enthousiasme avec lequel anciens étudiants et auteurs venant aussi bien de l'Université que de l'industrie, tant en Suisse qu'à l'étranger, accueillirent l'idée d'une publication anniversaire et la spontanéité avec laquelle ils furent prêts à participer à sa réalisation par l'envoi de nombreux articles illustrent la renommée du jubilaire et l'importance d'un domaine auquel il voua toujours une affection particulière.

Le résultat de ces efforts, le voici: un splendide volume, richement doté, dédié au Professeur de Diesbach, au pédagogue, au maître éclairé et bienveillant qu'il fut, au chercheur, à celui enfin qui, de longues années durant, continua, presque seul et avec des moyens modestes, à enseigner et à cultiver à l'Institut de chimie de l'Université de Fribourg cette branche trop sous-estimée alors, la chimie des colorants, à laquelle il devait apporter la plus belle découverte de ce siècle en ce domaine: la phtalocyanine.

Par cette découverte, par son enseignement et par ses autres travaux, le Professeur de Diesbach aura sans aucun doute hautement contribué au renouveau qui se manifeste actuellement dans ce secteur de la chimie, aussi bien dans les écoles supérieures que dans l'industrie.

Cher Monsieur le Professeur, les collègues, les assistants et les étudiants en chimie de l'Université de Fribourg, vos anciens élèves et tous ceux qui ont contribué à sa réalisation vous présentent cet ouvrage, avec leurs vœux d'anniversaire, en témoignage de respect et d'attachement.

Professor Henri de Diesbach gewidmet

Am 15. Mai 1965 feiert Herr Professor Henri de Diesbach seinen fünfundachtzigsten Geburtstag. Im Kreise ehemaliger Schüler ist der Wunsch aufgetaucht, dieses Ereignis durch die Herausgabe einer Festschrift bleibend zu würdigen. Da die Verwirklichung eines solchen Vorhabens die Möglichkeiten einer kleinen Gruppe, wie sie die «Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Fribourg» darstellt, bei weitem überstiegen hätte, wurde das Anliegen der Farbenindustrie Basels unterbreitet. Die Firmen Ciba, Geigy und Sandoz erklärten sich bereit, die notwendigen Mittel zur Verfügung zu stellen, in der Erkenntnis, daß dieses Projekt nicht nur eine verdiente Ehrung des Jubilars bedeute, sondern auch im Sinne ihrer Anstrengungen zur Förderung des Unterrichtes und der Forschung auf dem Gebiete der Farbenchemie liege. Der Schweizerische Chemiker-Verband seinerseits stellte freundlicherweise die Spalten der Zeitschrift Chimia für ein ausschließlich diesem Ereignis gewidmetes Heft zur Verfügung. Die Begeisterung, mit der ehemalige Schüler wie auch andere Autoren aus Hochschul- und Industriekreisen der Schweiz und des Auslandes die Idee, eine Festschrift herauszugeben, begrüßten, ihre spontane Bereitschaft, an deren Verwirklichung durch Einsendung von Originalbeiträgen mitzuhelfen, zeugen für die Achtung, die Professor de Diesbach genießt, und für die Bedeutung des Forschungszweiges, dem er sich stets mit besonderer Hingabe gewidmet hat.

Nun liegt das Ergebnis vor: ein prächtiges, reich ausgestattetes Heft, das Professor de Diesbach gewidmet ist, dem Pädagogen, dem stets hilfsbereiten Lehrer, dem Forscher, dem Manne schließlich, der während langer Jahre unermüdlich und nahezu allein mit bescheidenen Mitteln an der Universität Fribourg jenen damals allzusehr unterschätzten Wissensbereich lehrte und kultivierte, die Chemie der Farbstoffe, die er durch die wohl schönste Entdeckung des Jahrhunderts auf diesem Gebiete bereichert hat: das Phthalocyanin.

Durch diese Entdeckung, durch sein Wirken als Lehrer wie auch durch seine anderen Arbeiten hat Professor de Diesbach zweifellos die Neubelebung gefördert, die heute in der Farbenchemie, sowohl an den Hochschulen wie auch in der Industrie, offenbar wird.

Verehrter Herr Professor, die Kollegen, die Assistenten und die Chemiestudierenden der Universität Fribourg, Ihre ehemaligen Schüler und all jene, die zur Verwirklichung dieses Werkes beigetragen haben, übergeben es Ihnen hiermit, verbunden mit den besten Geburtstagswünschen, als ein Zeichen der Verehrung und der Verbundenheit.

In honour of Professor Henri de Diesbach

On the 15th of May, 1965, Professor Henri de Diesbach is celebrating his 85th birthday. A number of his former students have expressed the wish to commemorate this day by the edition of a collection of papers dedicated to Professor de Diesbach. As the realisation of such a wish by far exceeded the means of so small a group as the "Association of Former Chemistry Students of Fribourg University" the idea was submitted to the dyestuffs industry in Basle. The firms Ciba, Geigy and Sandoz expressed their willingness to grant the necessary funds in view of the fact that the realisation of this project would not only be a recognition of de Diesbach's work, but also a part of their efforts in the furthering of education and research in the field of dyestuff chemistry. The "Association of Swiss Chemists" for its part has very kindly agreed to devote the May issue of Chimia entirely to this occasion. The enthusiasm with which former students as well as other authors from academic and industrial circles both in Switzerland and abroad greeted the idea and expressed their willingness to contribute original papers bear witness to the high esteem which Professor de Diesbach enjoys and to the significance of that branch of research to which he devoted himself wholeheartedly.

Thus we dedicate this volume to Professor de Diesbach, the pedagog, the ever helpful teacher and researcher who for many years worked untiringly and almost alone with modest means at the University of Fribourg in a then rather underestimated branch of knowledge, the chemistry of dyes, which he has greatly enriched by one of the finest discoveries of the century in this field: the phthalocyanine.

By this discovery, by his work as a teacher and other activities Professor de Diesbach has without doubt contributed to give new life to the research in dyestuff chemistry both at the universities and in industry.

Dear Professor de Diesbach, your colleagues, the assistants and the chemistry students of the University of Fribourg, your former pupils and all those who have contributed to the edition of this volume take great pleasure in presenting it to you along with their very best birthday wishes, as a sign of esteem and gratitude.



B. Rast

H de Dierckx

Le professeur Henri de Diesbach

Notes et souvenirs

Le professeur HENRI DE DIESBACH, que ses élèves appelaient et appellent encore, en y mettant autant d'affection que de respect, leur «patron», est une figure attachante, aussi bien par l'originalité de sa personne que par l'empreinte qu'il donna à l'Ecole de chimie de Fribourg, où pendant 35 ans il enseigna. Ses anciens élèves voudraient, en rassemblant en son honneur, pour le 85^e anniversaire de sa naissance qu'il va célébrer bientôt, ces notes et ces mémoires scientifiques, lui apporter le témoignage de leur estime et de leur gratitude.

Henri de Diesbach est issu d'une des plus anciennes familles aristocratiques fribourgeoises, les de Diesbach de Tornay. De cette origine, il ne fit jamais étalage car, plus haut que la noblesse du nom, il mettait celle du cœur et de l'esprit. A l'époque de ses études munichoises toutefois, il portait volontiers le titre de comte, auquel il avait droit.

Henri de Diesbach est né le 15 mai 1880 à Romont, où son père, MAX DE DIESBACH, était alors préfet de la Glâne. Il avait trois ans lorsque ses parents vinrent se fixer dans leur belle propriété de Villars-les-Joncs, près de Fribourg. C'est là qu'il passa son enfance et sa jeunesse. Il fut élève du Collège St-Michel et, pendant bien des années, il fit chaque jour à pied, en un temps où il n'y avait ni automobile ni autobus, les quelques kilomètres qui séparaient de la ville la maison de ses parents. De cette époque date sans doute son amour de la terre, des forêts, des champs, et plus tard, de retour d'Allemagne où débuta sa carrière, il viendra habiter Balzerswyl, autre domaine de sa famille, en pleine campagne, plus loin encore de Fribourg. Du gentilhomme campagnard il avait l'allure et la prestance : grand, vigoureux, il ne dédaignait pas de se faire bûcheron à l'occasion ; abattre les arbres de ses forêts, les débiter à la scie et à la hache, c'était un jeu pour lui et un plaisir. Sa force physique était peu commune et étonnait ses élèves. Avec une surprenante facilité, il transportait, seul, un cylindre d'oxygène comprimé ou un autoclave, soulevait sans cri son auto pour une réparation. Des autos, il en eut plusieurs. D'aucuns se souviendront de la première, la légendaire «Sigma», sœur des taxis de la Marne ; ils auront peut-être aidé à la pousser jusqu'au haut du raidillon qui joignait le portail des laboratoires de la Faculté des sciences et l'avenue, afin de lui donner l'élan nécessaire, lorsque, parfois, elle refusait de partir. D'autres se rappelleront la grande «Pic-Pic» verte, d'autres encore la petite «Topolino» ; ils auront peut-être collaboré, dans la cour intérieure de l'Ecole de chimie, au paraffinage de sa capote qui avait souffert des intempéries. Le professeur n'eut pas toujours son auto ; pendant les périodes de sévères restrictions de la dernière guerre, on ne lui accorda pas toujours l'essence à

laquelle ses fonctions et l'éloignement de son domicile lui auraient donné droit. Ce fut le temps des repas frugaux, souvent froids, au laboratoire ; après coup, on ne s'étonne plus que, certains jours, les travaux de recherche de l'un ou de l'autre aient progressé d'extraordinaire manière et que des questions difficiles le matin aient été résolues le soir déjà : le «patron» avait travaillé tout seul entre midi et deux heures.

De son illustre famille, Henri de Diesbach tenait l'amour des belles choses. Dans sa maison de Balzerswyl, il s'est entouré de meubles anciens, de livres d'art, de gravures. Sa culture classique lui avait donné l'exigence des idées claires, le souci de la précision dans leur expression, celui de la perfection de leur forme. Sa sœur, HÉLÈNE DE DIESBACH, n'est-elle pas elle-même un écrivain délicat ? De sa famille aussi, de son père surtout, il tient son goût et ses dons pour les études historiques. MAX DE DIESBACH, en effet, ne fut préfet de la Glâne que peu d'années. Après avoir quitté Romont pour Fribourg, il consacra la plus grande partie de son temps à faire œuvre d'historien et devint directeur de la Bibliothèque cantonale et universitaire. Henri de Diesbach est, comme le fut son père, un connaisseur averti des vieux documents et il en possède de précieux ; le goût des recherches historiques ne l'a d'ailleurs pas quitté.

Comme son père encore, Henri de Diesbach s'intéressa, avec passion même, à la politique et de bonne heure prit une part active à la conduite des affaires de la «république». Député de la Singine, il fut membre du Grand Conseil fribourgeois pendant une quarantaine d'années, présida plusieurs fois l'assemblée législative cantonale, la dernière fois comme doyen d'âge à l'ouverture d'une nouvelle législature ; il fit partie de la Commission d'économie publique et est encore membre du Conseil de direction des Entreprises électriques fribourgeoises, où son sens pratique, ses connaissances techniques et sa vue nette des problèmes furent et continuent d'être d'une grande utilité. Il fut même tenté, un jour, d'accepter une charge plus haute, mais aussi plus lourde, au gouvernement cantonal ; son enseignement, ses travaux scientifiques et sans doute aussi son affection pour ses élèves l'emportèrent.

Henri de Diesbach commença sa carrière de chimiste à Fribourg. En possession de son baccalauréat classique, il y aborde l'étude de la chimie à la Faculté des sciences qui venait d'ouvrir ses portes et où il a comme premiers maîtres les professeurs BISTRZYCKI et THOMAS-MAMERT. Après cinq semestres fribourgeois, il se rend à l'Université de Munich, où l'attire la célébrité du grand savant A. VON BAEYER, directeur des laboratoires de chimie, comme elle attire maint étudiant d'Allemagne ou de l'étranger. Il y retrouve dans d'autres facultés des

camarades fribourgeois à qui le liait la parenté ou l'amitié : PIERRE de Zürich, qui devait devenir un éminent historien, le Dr. REYMOND, EUGÈNE DE BOCCARD, MAXIME DE STOUTZ. Ses études furent rapides ; il les couronne en 1906 par des examens brillants, avec une thèse de doctorat élaborée sous la direction du professeur A. EINHORN, qui avait comme objet les dérivés des acides maloniques substitués. Il est assistant de son maître pendant une année et, en automne 1907, est engagé comme chimiste au laboratoire de recherches de la Badische Anilin- und Soda-Fabrik à Ludwigshafen, où il restera douze ans. Il s'y spécialise dans le domaine des colorants de l'antraquinone et son nom restera attaché, par divers brevets, à la découverte de dérivés des anthraquinone-acridones et des anthraquinone-thioxanthones.

Cette carrière ne le prédestinait pas à l'enseignement. Mais l'après-guerre le ramène au pays et à peine une année plus tard, en 1920, il est nommé à la chaire de chimie inorganique de l'Université de Fribourg, où il succède au professeur VON ESTREICHER, appelé à l'Université de Cracovie. Ce choix était heureux, car il est rare de trouver réunis en une seule personne les qualités du chercheur, fruit de la célèbre école munichoise, la vaste expérience industrielle acquise à l'échelle d'une grande fabrique et le goût de l'enseignement, don naturel multiplié par la formation classique et la tradition familiale.

Le «grand cours», qui fut d'abord un cours de chimie minérale et dans la suite comprit aussi la chimie organique, s'adressait à tous les débutants : les médecins, pharmaciens et naturalistes de toutes espèces qui ont été initiés à la chimie par Henri de Diesbach sont, bien sûr, légion ; ce qu'il y a de remarquable, c'est l'empreinte qu'ils en ont reçue ; la plupart ont encore maintenant en mémoire le dynamisme de leur ancien professeur, la clarté et la simplicité de son enseignement, la virtuosité de ses démonstrations expérimentales. Celles-ci étaient parfois spectaculaires et, à certaines occasions plus sensationnelles, des étudiants d'autres facultés venaient se joindre à leurs camarades des sciences. Lorsque le professeur BISTRZYCKI quitta l'enseignement, en 1932, Henri de Diesbach reprit de lui le cours de chimie organique spéciale, où il put, mieux encore qu'au cours général, faire valoir sa spécialité très poussée de chimiste organicien. C'est à ce cours surtout que les futurs candidats au doctorat acquéraient les multiples connaissances nécessaires à leur carrière de chercheurs. Son cours sur les colorants était particulièrement brillant ; c'était aussi celui qu'il préférait car il pouvait y mettre ce que son expérience de douze ans d'industrie lui avait appris. Tous les deux ans, le cours était doublé de travaux pratiques de teinture ; toutes les classes de colorants y passaient ; on teignait écheveaux et tissus selon les procédés les plus divers ; à tout de rôle on procédait aux essais de solidité ; tout cela nous passionnait et le professeur lui-même, cela se voyait, y avait plaisir.

Mais où les qualités du maître se montraient le mieux, c'était au laboratoire, au côté de ses collaborateurs, qu'il visitait chaque jour. Il était un virtuose de la «synthèse en éprouvettes» ; il lui en fallait d'ailleurs beaucoup et elles devaient être irréprochables de propreté ; le disciple, attentif, fournissait sur un appel bref et clair un tube à essai, un entonnoir, un petit filtre, une baguette de verre, une goutte de ceci ou de cela et il voyait, émerveillé, se développer la suite de réactions qui, à une autre échelle, devait le conduire au but. Durant ces opérations, le professeur n'abandonnait guère sa cigarette ; autrefois du moins, car plus tard il fut plus prudent ; le goût de sa fumée lui décelait à coup sûr, disait-il, la présence de certains toxiques dans l'atmosphère du laboratoire. Doué d'une mémoire extraordinaire, il savait mieux que chacun de ses élèves où en était le travail, les succès obtenus ou les déconvenues subies plusieurs semaines auparavant ; une coloration, une cuve, un point de fusion, une solubilité, une cristallisation, tous les détails lui étaient présents à l'esprit et une petite question, en apparence incidemment posée, remettait en selle pour un nouveau départ.

La chimie et les recherches en cours n'étaient pas sa seule préoccupation ni son seul sujet de conversation ; loin de là ! Le lundi matin, entre le cours de colorants et le grand cours de 11 h. se tenait une sorte de colloque improvisé, mi-familier, mi-scientifique. Cela se passait au laboratoire des assistants qui, d'ailleurs, était celui du «patron». Les uns après les autres, les étudiants et collaborateurs les plus proches, cherchant une occasion de rencontre, s'y arrêtaient pour une conversation à bâtons rompus qui touchait aussi bien aux problèmes de la commune de St-Ours qu'au maquis de la benzoylation de l'indigo, aussi bien aux péripéties des assemblées du Grand Conseil, où le député-professeur représentait et, à l'occasion, défendait avec véhémence les intérêts de l'Université, qu'aux soucis que causait le manque de place dans les laboratoires et à la bibliothèque ou l'insuffisance des crédits officiels. Il avait, pour juger les savants, les petits et les grands, ou les hommes politiques des mots qui faisaient portrait et son esprit incisif, capable tout autant de sérénité que d'ironie, ne ménageait pas plus ses sévérités que ses éloges. Son langage original, haut en couleur, nous ravissait et, pour décrire les difficultés d'un chemin de synthèse, caractériser les inconvénients de tel ou tel détail de structure, ou qualifier un substituant gênant ou favorable, il avait des expressions, parfois d'une verdeur toute gauloise, qui faisaient notre joie et ne pouvaient s'oublier.

Avec un esprit de son envergure et un caractère de sa trempe, Henri de Diesbach n'aurait pu se confiner, même sur le plan universitaire, dans son enseignement et ses travaux de recherches. A chaque étape de sa carrière, il eut le souci des années futures et voulut apporter à l'Ecole de chimie de Fribourg les développements et les perfectionnements qui devaient la maintenir au niveau des autres écoles suisses. Il avait l'entière confiance du

Conseiller d'Etat JOSEPH PILLER qui connaissait son jugement sûr et sa stricte administration des deniers publics. Grâce à cette compréhension, il obtint, en 1936, l'agrandissement de l'Ecole de chimie par la construction de salles de cours et de nouveaux laboratoires. Dès son arrivée à Fribourg, en 1920, il avait eu le souci de doter son école d'un enseignement qui lui manquait encore : celui de la chimie physique ; il le prit tout d'abord lui-même en mains, puis créa, avec un minimum de moyens, un laboratoire dont les développements successifs donnèrent finalement naissance à un enseignement complet et indépendant. Les excellentes relations qu'il entretenait avec les milieux de l'industrie et l'estime personnelle où on l'y tenait lui permirent d'y ajouter encore l'enseignement de la chimie technique, qui, de longues années, fut assuré par un excellent spécialiste de la technologie organique, le Dr. P. HALBIG, directeur du laboratoire de recherches de la S.A. Lonza.

L'activité scientifique et universitaire du professeur Henri de Diesbach ne se borna pas là. Avec un total désintéressement et le plus complet dévouement, il ne se déroba à aucune fonction, à aucune charge où il peut être utile. En les acceptant, c'est en définitive à l'Université de Fribourg, au bon renom de son Ecole de chimie qu'il pense.

Il préside deux ans la Société suisse de chimie, est pendant dix ans membre du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*, prend part à divers congrès nationaux et internationaux où il se fait de nombreux amis. Ses collègues de Suisse et de l'étranger apprécient la vivacité de son esprit, goûtent son humour, quelque

peu caustique parfois, sa franchise sans détours mais toujours souriante.

Les problèmes universitaires sont évidemment une de ses principales préoccupations. Il s'y intéresse de manière active aussi bien comme député que comme professeur. En séance de Grand Conseil, au Sénat universitaire, au Conseil de Faculté, sa voix est toujours écoutée. Il est le doyen de la Faculté des sciences à trois reprises, représente l'Etat de Fribourg au Conseil universitaire dès sa création ; il revêt même la plus haute charge de l'Université et porte avec noblesse la chaîne d'or du Recteur. Henri de Diesbach avait, il est vrai, une grande puissance de travail et une non moins grande capacité de dévouement. Une vie si remplie, si fructueusement remplie, suscite néanmoins l'admiration. Et l'on n'a pas encore dit ce qu'il fut pour nous, ses élèves : un maître bien sûr, un chercheur à l'imagination fertile mais contrôlée, soucieux de mettre ses idées à l'épreuve constante de l'expérimentation, mais aussi un «père» d'une grande bonté qui savait d'ailleurs être sévère quand il le fallait. Nombreux sont ceux qu'il a aidés, soutenus dans leurs projets d'avenir ; il en a secoué aussi quelques-uns pour les remettre dans le droit chemin. Tous, il les a encouragés par sa bienveillance et son optimisme. A tous il a donné l'exemple de la plus rigoureuse sincérité, la magnifique leçon d'une vie droite, vécue pour les autres.

Puisse-t-il voir dans ces quelques lignes bien imparfaites l'hommage, non seulement de notre admiration, mais aussi de notre profonde et fidèle affection.

L. Chardonens

Die wissenschaftlichen Arbeiten von Henri de Diesbach

In den nachfolgenden Zeilen wird über die Arbeiten von HENRI DE DIESBACH aus den Jahren seiner akademischen Lehrtätigkeit an der Universität Fribourg zusammenfassend referiert. Dieser Überblick erhebt weder Anspruch auf eine vollständige Zitierung aller erarbeiteten Resultate noch auf eine kritische Würdigung des gesamten wissenschaftlichen Werkes von Henri de Diesbach.

Die Arbeiten von Henri de Diesbach zeugen von seinem Ideenreichtum und der Originalität, der Klarheit und Folgerichtigkeit seines Denkens. Bei einem näheren Studium seiner Untersuchungen fällt vor allem die Geduld und Zähigkeit auf, mit welcher er komplizierte Probleme mit einer recht beschränkten Anzahl von Mitarbeitern und primitiven Mitteln zu lösen wußte. Ein schönes Beispiel für dieses unermüdliche Ausharren bildet sein nahezu zwanzig Jahre dauerndes Ringen um die Strukturformel der gelben Benzoylierungsprodukte des Indigos.

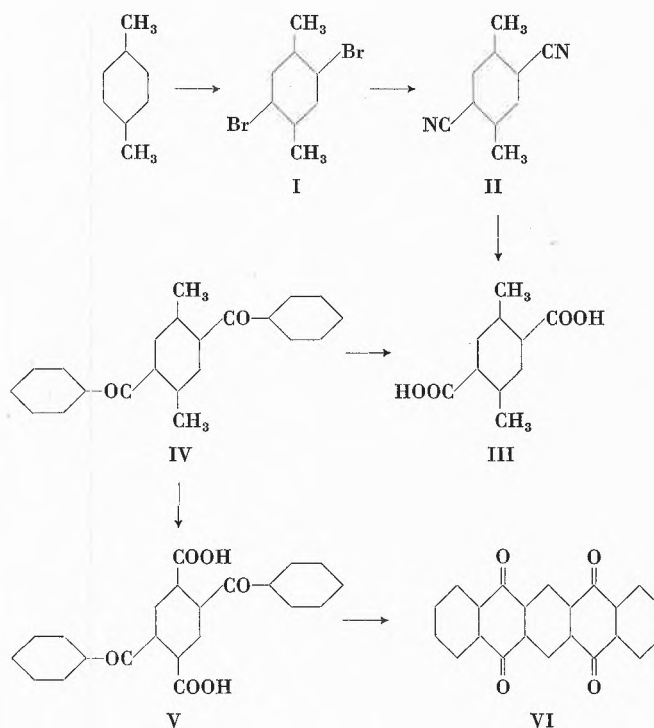
Die Probleme, welche Henri de Diesbach experimentell in Angriff genommen hat, stammen fast ausnahmslos aus dem Gebiet der Farbenchemie. Seine Veröffentlichungen sind aber heute nicht nur für den Fachkollegen, sondern für jeden synthetisch arbeitenden Chemiker ein Quell reicher Anregungen. Die Arbeiten lassen sich folgendermaßen gliedern:

1. Beiträge zur Chemie des Pentacendichinons.
2. Arbeiten über Aminomethyl-hydroxy-anthrachinone.
3. Konstitutionsaufklärung der gelben Benzoylierungsprodukte des Indigos.
4. Arbeiten auf verschiedenen anderen Gebieten der Farbstoffchemie.

1. Beiträge zur Chemie des Pentacendichinons

Henri de Diesbach arbeitete in den Forschungslaboratorien der Badischen Anilin- und Sodafabrik intensiv und erfolgreich über anthrachinoide Küpenfarbstoffe. Trotzdem er im Jahre 1920 auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Universität Fribourg berufen wurde, beschäftigte er sich schon in den ersten Jahren seiner Lehrtätigkeit im Laboratorium mit der Chemie organischer Verbindungen. Neben dem ihm wohlvertrauten Anthracen-9,10-chinon faszinierte ihn vor allem das modernere Pentacendichinon VI. Für diese einige Jahre vorher von PHILIPPI¹ über eine Kondensationsreaktion von Pyromellitsäure mit Benzol hergestellte gelbe Verbindung suchte er einen neuen Syntheseweg, welcher größere Variationsmöglichkeiten und die Dar-

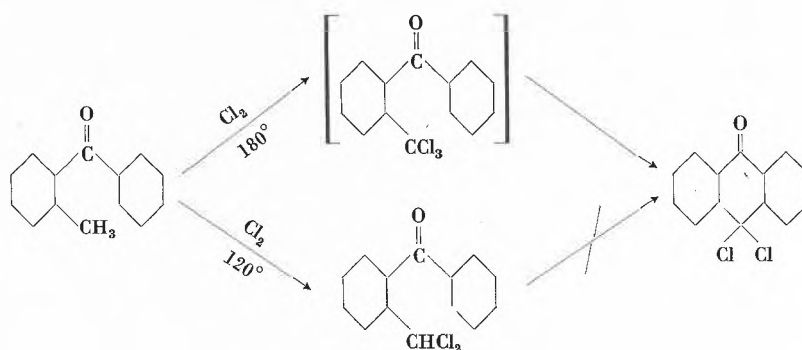
stellung einheitlicher isomerenfreier Derivate erlaubte. In seiner ersten Arbeit in den *Helv. Chim. Acta* (1)² beschreibt Henri de Diesbach einen solchen Syntheseweg, welcher mit M. BETSCHART (42), W. PERRIG (43) und K. STREBEL (48) ausgearbeitet wurde. Bei diesem neuen Herstellungsverfahren für Pentacendichinone werden Dibrom-xylole (I) – durch Übertragung einer in der Anthrachinonreihe bekannten Umsetzung³ – in Dicyano-xylole (II) übergeführt, eine Reaktion, welche H. de Diesbach einige Jahre später zu der Entdeckung der Phthalocyanine führen wird. Das Dinitril wurde dann über die Dicarbonsäure III, Dibenzoylxylyl IV und die Dibenzoyl-dicarbonsäure V in lineares Diphthaloylbenzol VI verwandelt.



Eine interessante Variante dieser Synthese bearbeitete de Diesbach mit K. STREBEL (7, 48) und P. DOBBELMANN (16, 63). Da die Oxydation des Xylolderivates IV zu der Terephthalsäure V bei Gegenwart oxydationsempfindlicher Substituenten nicht durchgeführt werden kann, wurde der halogenierende Ringschluß der *o*-Methyl-benzophenone:

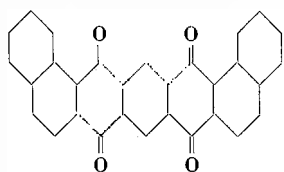
² Die Zahlen in Klammern verweisen auf die Zusammenstellung der de Diesbachschen Arbeiten am Ende dieses Aufsatzes.

³ D.R.P. 271 790 vom 18. Februar 1913 (Höchst): Darstellung von α -Cyan – aus α -Chlor-anthrachinonen durch Erhitzen mit Kupfer(I) cyanid in Pyridin.

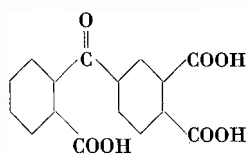


welcher zu den leicht verseifbaren Dihalogenanthronen führt, näher untersucht.

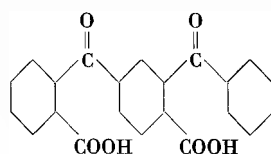
In diesem Zusammenhang wurde auch abgeklärt, daß die Reaktion über die Trichlormethylstufe verläuft, da das isolierte Dichlormethyl-benzophenon keinen Anthronringschluß eingeht. Die Darstellung von *o*-substituierten Mono-, Di- und Trihalogenmethylbenzolen führte zu interessanten Untersuchungen über Pyromellitide und verwandte Verbindungen [G. ZURBRIGGEN (8, 50)], die Halogenide der Pyromellitsäure [M. GUHL (9, 55)], Dialdehydo-dicarbonsäuren [H. RIAT (26, 80)] und Anthraflavone [P. DOBBELMANN (16, 63), S. G. QUINZÁ (19, 65)]. H. de Diesbach (2) fand mit V. SCHMIDT (46) und E. DECKER auch ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung von Pyromellitsäure aus einer Mischung der isomeren Xylole (Rohxylol). Mit der nun in großen Mengen zugänglichen Pyromellitsäure wurden interessante neue Derivate des Pentacendichinons, wie z. B. das angulare Dibenzpentacendichinon VII von V. SCHMIDT (6), dargestellt.



VII



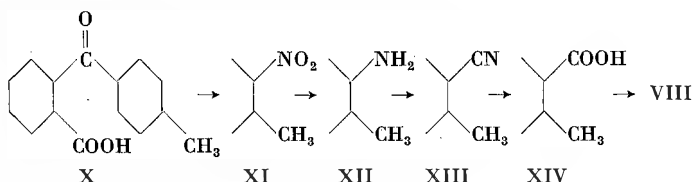
VIII



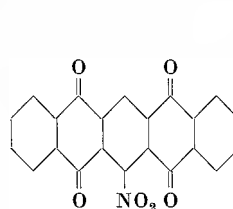
IX

Ein weiterer Weg in die Pentacendichinonreihe, welcher über die Tricarbonsäure VIII und die Dicarbonsäure IX führt, wurde zusammen mit L. CHARDONNENS (3, 45) untersucht. Da für diese Synthese das schwererhältliche, reine *o*-Xylol notwendig ist, wurde mit P. BULLIARD (5, 44) ein viertes Verfahren ausgearbeitet. Hier wird die Tricarbonsäure VIII ausgehend von dem Kondensations-

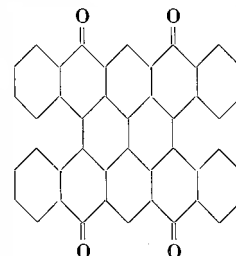
produkt aus Phthalsäureanhydrid und Toluol (X) über die Zwischenstufen XI bis XIV erhalten.



Von den vielen neuen Pentacendichinonderivaten sei noch das mit L. CHARDONNENS (4) hergestellte, sehr schwerlösliche Nitropentacendichinon XV erwähnt. Ausgehend von dieser Verbindung, wurde mit T. JANZEN (12, 57) das interessante Tetrabenzoylenpyren XVI dargestellt.



XV



XVI

Schon im Jahre 1924 haben de Diesbach und BULLIARD (44) bei der Umsetzung von Halogenaromaten mit Kupfer(I)cyanid in Pyridin die Bildung von Nebenprodukten («produits secondaires consistant en complexes de nitriles, pyridine et cuivre...») beobachtet, welche sie damals aber nicht weiter bearbeitet haben. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Natur und der Stellung des Halogenatoms auf den Reaktionsverlauf

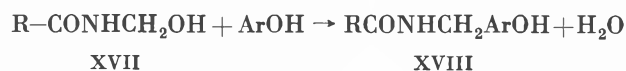


wurde dann mit E. VON DER WEID (10, 53) durchgeführt. Diese berühmt gewordene Arbeit führte bei der Übertragung der Reaktion auf *o*-Dibrombenzole und 1,2-Dibromnaphthaline zu der Isolierung außerordentlich stabiler, blauer Kupferkomplexe, welche später⁴ als Kupferphthalocyanine erkannt wurden.

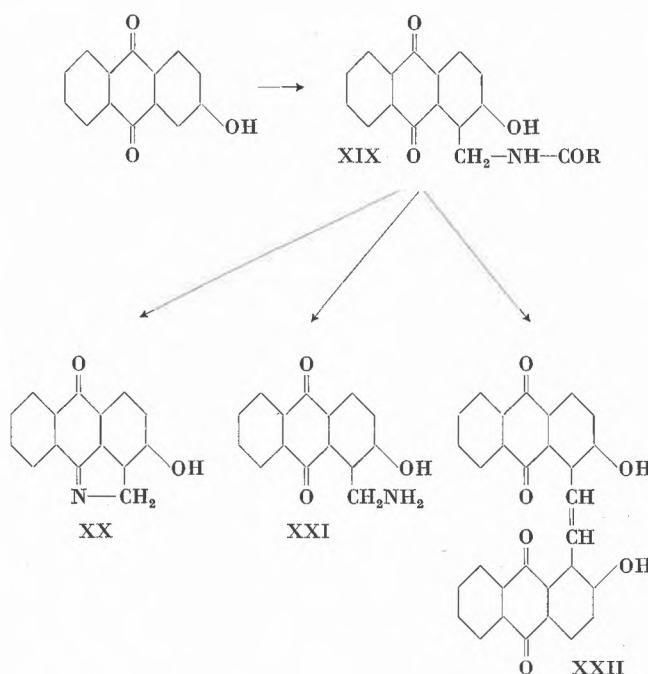
⁴ Vgl. die Arbeit von Dr. G. BOOTH. S. 201

2. Arbeiten über Aminomethyl-hydroxy-anthrachinone

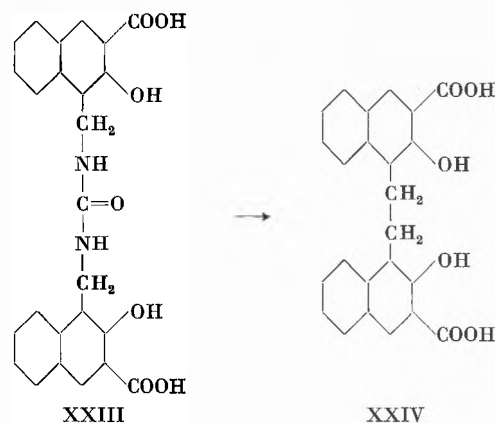
Die aus Formaldehyd und Säureamiden herstellbaren Methylolverbindungen XVII haben die interessante Eigenschaft, mit Phenolen unter Wasserabspaltung und Bildung von Acylaminomethylderivaten XVIII weiter zu reagieren.



De Diesbach hat diese Reaktionsweise, welche ursprünglich von seinem Doktorvater A. EINHORN (München) stammt, auf Hydroxyanthrachinone übertragen und diesem Problem eine größere Zahl von Arbeiten gewidmet. Mit P. GUBSER (11, 52), H. LEMPEN (13, 59) und R. DE LANDERSET (11, 56) stellte er nicht nur Acylaminomethylderivate XIX der Hydroxy-anthrachinone dar, sondern konnte diese in neuartige Isopyrrol-anthrone XX, Aminomethylanthrachinone XXI und Dianthrachinonyl-äthylene XXII überführen.



Zu außerordentlich interessanten Verbindungen mit unerwarteten chemischen Eigenschaften führten auch die Umsetzungen von Hydroxyverbindungen mit Dimethylolharnstoff [O. WANGER (15, 60) und A. STOCKALPER (15, 61): vgl. auch H. SPOORENBERG (62)]. So geht z. B. das Einwirkungsprodukt (XXIII) von Dimethylolharnstoff auf 2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure bei der Verseifung unter Stickstoffaustritt in ein Diaryl-äthanderivat (XXIV) über.



Später zeigte de Diesbach (23), daß auch hydroxylfreie Verbindungen, wie Methylbenzophenone und Methylbenzoesäuren, die Einhornsche Reaktion eingehen. [E. GIOVANNINI (70), H. WALKER (54)]

3. Konstitutionsaufklärung der gelben Benzoylierungsprodukte des Indigos

Die Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung der Benzoylierungsprodukte des Indigos nehmen im wissenschaftlichen Werk von Henri de Diesbach einen breiten Raum ein. Von 1933 an ist der überwiegende Teil seiner Publikationen diesem komplexen und komplizierten Problem gewidmet.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo können, je nach den angewandten Bedingungen, vier verschiedene Reaktionsprodukte erhalten werden: Indigogelb 3G (CIBA), Dessoulavys Körper, Gelb R (Höchst), und Gelb U (Höchst).

Indigogelb 3G wurde im Jahre 1913 von G. ENCI⁵ entdeckt. Der Farbstoff hat die Bruttoformel $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ und besitzt die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes (violette Küpe). Er bildet sich leicht beim Erhitzen von Indigo in Nitrobenzol bei Gegenwart von Benzoylchlorid und Kupferpulver⁶.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo ohne Lösungsmittel führt über N,N-Dibenzoylindigo zu einer Verbindung mit der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3$, welche nach ihrem Entdecker «Dessoulavys Körper»⁷ genannt wird.

Wird Indigo bei Gegenwart von Zinkchlorid mit Benzoylchlorid umgesetzt, so entsteht ein unverküpbares Produkt mit der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (Gelb R, Höchst)⁸. Beim Erhitzen dieser Verbindung in konz. Schwefelsäure auf 100° erhält man unter Abspaltung von Benzoesäure einen gelben Küpenfarbstoff mit der Bruttoformel $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (Gelb U, Höchst)⁹.

⁵ DRP 249 145, Z. angew. Chem. 27 (1914) 144.

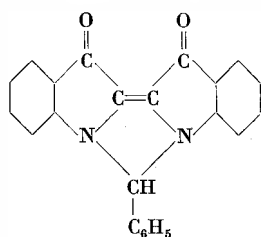
⁶ DRP 259 145.

⁷ DESSOULAVY, Thèse, Neuchâtel 1909.

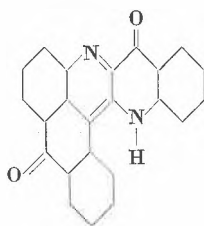
⁸ DRP 279 196.

⁹ DRP 247 154.

Sowohl ENGI⁵ als auch TH.POSNER¹⁰ und E.HOPE¹¹ schlugen Konstitutionsformeln für die benzoilierten Indigoderivate vor.

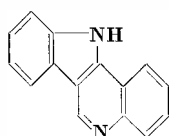


Engis Formel für
Indigogelb 3G

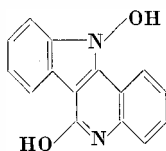


Posners Formel für
Indigogelb 3G

Hier griff de Diesbach mit seinen Schülern dieses interessante Problem auf und unterwarf Indigogelb 3G einer Alkalischemelze bei 300°. Als Spaltprodukte konnte er Phthalsäure, ein Chinindolin (XXV) und ein Dihydroxy-chinindolin (XXVI) isolieren.

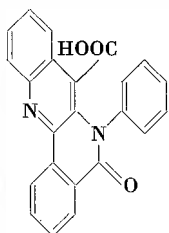


XXV

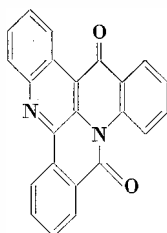


XXVI

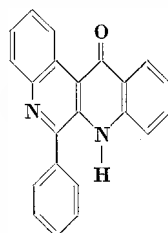
Diese Chinindoline, deren Struktur durch Synthesen gesichert wurde, ergaben den ersten Hinweis auf die wirkliche Konstitution von Indigogelb 3G. Meisterhaft angelegte Untersuchungen, an denen maßgeblich H.LEMPEN (18, 59), DE BIE (20, 67), F.RUBLI (20, 66), J.BOSMAN (68), TH.DOBBELMANN (21, 71), C.TADDEI (24, 75) und F.FAVRE (83) beteiligt waren, führten vorerst zu der Vermutung, daß Indigogelb 3G die Formel XXVII zugeordnet werden kann.



XXIX



XXVII

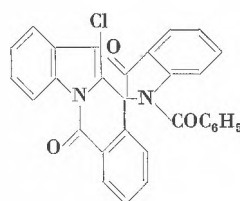


XXVIII

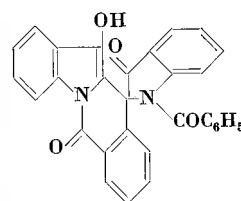
Diese Vermutung schien um so berechtigter, als de Diesbach mit E.MOSER (22, 73) zeigen konnte, daß sich die Verbindung XXVIII in der Alkalischemelze bei 400° auch zu dem Dihydroxychinindolin XXVI abbauen läßt.

Als aber die Verbindung XXVII durch Ringschluß aus der Carbonsäure XXIX aufgebaut werden konnte [O.KLEMENT (25, 79)], erwies sich diese mit Indigogelb 3G als nicht identisch. In einer Arbeit mit A.MISEREZ (33, 92) wurde auch die dem POSNERSchen Vorschlag entsprechende Verbindung aufgebaut. Auch hier zeigte sich keine Identität mit Indigogelb 3G.

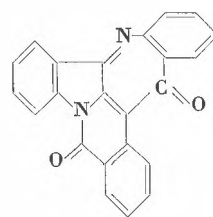
Die mit einer bewundernswerten Geduld durchgeführten weiteren Untersuchungen von de Diesbach und seinen Schülern führten schließlich zu der Erkenntnis, daß den vier Benzoilierungsprodukten des Indigos folgende Strukturen zugeordnet werden müssen:



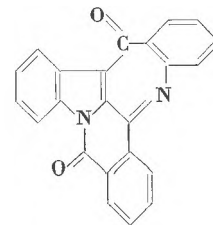
Dessoulavys Körper



Gelb R (Höchst)



Gelb U (Höchst)



Gelb 3G (CIBA)

An den zum Teil außerordentlich schwierigen synthetischen Arbeiten waren besonders G.REY-BELLET (27, 81), KIANG TAO-SHING (31, 82), H.KRAMER (30, 85), F.X.WIEDERKEHR (31, 86), CH.FÄSSLER (29, 87), G.CAVIN (34, 88), J.AESCHBACH (28, 84), A.SCHÜRCH (34, 93), J.GROSS (37, 96), W.TSCHANNEN (37, 99), M.DENERVAUD (100), E.HEPPNER (36, 89), M.FROSSARD (40, 102), Y.SIEGWART (32, 95), J.FARQUET (35, 90), M.CAPPONI (35, 97), A.PUGIN (38, 94) und W.NOWACZYNSKI (38, 103) beteiligt.

Die von de Diesbach vorgeschlagene Konstitution für Indigogelb 3G wurde durch eine Untersuchung von R.S.STAUNTON und A.TOPHAM¹² bestätigt.

4. Arbeiten auf verschiedenen anderen Gebieten der Farbstoffchemie

Eine Untersuchung mit F.STEINER (91) behandelt die Chemie des 1,3,5-Triphenylbenzols. Hier werden interessante Polynitro- und Polyaminoderivate beschrieben, welche auf ihre Eignung als Farbstoffzwischenprodukte untersucht wurden.

¹⁰ Chem. Ber. 59 (1926) 1827.

¹¹ J. Chem. Soc. 1932, 2783.

¹² J. Chem. Soc. 1953, 1889.

Einen Beitrag zu dem Problem «Konstitution und Substantivität bei Azofarbstoffen» liefern die Arbeiten mit A. MARIETTA (78) und M. SOLERO (77). H. de Diesbach nahm auch das komplizierte Problem der Konstitutionsaufklärung von Schwefelfarbstoffen in Angriff. Wertvolle Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden mit P. RHYNER (39, 101) und A. CAVEGN (39, 108) durchgeführt.

In der Anthrachinonreihe wurde mit H. BENZ (17, 64) die Acylierung von Anthracen mit Anthrachinon-2-carbonsäurechloriden untersucht, wobei eindeutig eine

Substitution in 2- und 9-Stellung nachgewiesen werden konnte. Mit M. DOBROVIC (104) bearbeitete de Diesbach die Nitro-anthrimide und Nitro-anthrimid-carbazole.

Drei Arbeiten aus den Jahren 1954 bis 1957 beschäftigten sich mit Acylthioharnstoffen. Mit R. SCHNEITER (110) zusammen wurde eine neue Darstellungsmethode für 1,3,5-Thiadiazine gefunden. Die Bildungsweise von Thiadiazinen aus Isothiocyanaten und Aminen wurde dann von A. ARNOSTI (113) und H. FISCHER (114) näher untersucht.

W. Jenny und F. Favre

*Abhandlungen von Professor Henri de Diesbach und Dissertationen,
welche unter seiner Leitung entstanden sind*

1. H. DE DIESBACH, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 539.
2. H. DE DIESBACH, VICTOR SCHMIDT et EUGÈNE DECKER, Une préparation simple de l'acide pyromellithique, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 548.
3. H. DE DIESBACH et LOUIS CHARDONNENS, Essai de synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 609.
4. H. DE DIESBACH et LOUIS CHARDONNENS, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones II, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 614.
5. H. DE DIESBACH et PAUL BULLIARD, Essais de synthèse de l'acide benzophénone-2,3',4'-tricarbone, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 618.
6. H. DE DIESBACH et VICTOR SCHMIDT, Quelques dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone et synthèse de la dinaphtaline-anthracène-diquinone, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 644.
7. H. DE DIESBACH et KARL STREBEL, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones III, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 556.
8. H. DE DIESBACH et GERMAN ZURBRIGGEN, Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 546.
9. H. DE DIESBACH et MARCEL GUHL, Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique II, *Helv. Chim. Acta* 10 (1927) 442.
10. H. DE DIESBACH et EDMOND VON DER WEID, Quelques sels complexes des *o*-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta* 10 (1927) 886.
11. H. DE DIESBACH et PAUL GUBSER, Recherches sur les dérivés des aminométhoxy-anthraquinones et les dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes I, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 1098.
12. H. DE DIESBACH et TONNY JANZEN, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones IV, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 724.
13. H. DE DIESBACH, PAUL GUBSER et HANS LEMPEN, Recherches sur les dérivés des aminométhoxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes II, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 120.
14. H. DE DIESBACH, PAUL GUBSER et HENRI SPOORENBERG, Recherches sur les dérivés des aminométhoxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes III, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 1265.
15. H. DE DIESBACH, OSKAR WANGER et ANDREAS VON STOCKALPER, Etude sur les condensations de la diméthylolurée avec les dérivés du benzène et du naphthalène, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 355.
16. H. DE DIESBACH et PIERRE DOBBELMANN, Etude sur la chloruration des dérivés de l'*o*-méthyl-benzophénone, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 369.
17. H. DE DIESBACH, HANS LEMPEN et HANS BENZ, Etude sur des dérivés cétoniques de l'anthracène et de l'anthraquinone, *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 1241.
18. H. DE DIESBACH et HANS LEMPEN, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo I, *Helv. Chim. Acta* 16 (1933) 148.
19. H. DE DIESBACH et SALVADOR GIL QUINZÁ, Sur quelques dérivés de l'anthraflavone, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 105.
20. H. DE DIESBACH, EDOUARD DE BIE et FRITZ RUBLI, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo II, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 113.
21. H. DE DIESBACH et THÉODORE DOBBELMANN, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo III, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 1213.
22. H. DE DIESBACH et EDOUARD MOSER, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo IV, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 132.
23. H. DE DIESBACH, Recherches sur les dérivés *ω*-aminés de différentes cétones, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 1232.
24. H. DE DIESBACH, OTTO JACOBI et CARLO TADDEI, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo V, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 469.
25. H. DE DIESBACH et OSCAR KLEMENT, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo VI, *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 158.
26. H. DE DIESBACH et HENRI RIAT, Etude sur les acides 1,4-dialdéhydobenzène-2,5-dicarbonique et 1,3-dialdéhydobenzène-4,6-dicarbonique, *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 1306.
27. H. DE DIESBACH, GÉRALD REY-BELLET et KIANG TAO-SHING, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo VII, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 1869.
28. H. DE DIESBACH et JEAN AESCHBACH, Sur quelques dérivés de la phénanthridine, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1392.
29. H. DE DIESBACH et CHARLES FÄSSLER, Indirubine et indileucine II, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1387.
30. H. DE DIESBACH et HANS KRAMER, Sur quelques dérivés de la tétrahydroquinoléine, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1399.
31. H. DE DIESBACH et FRANZ-XAVER WIEDERKEHR, Indirubine et indileucine, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 690.

32. H. DE DIESBACH, ERICH HEPPNER et YVES SIEGWART, Etude des dérivés benzoylés de l'indigo VIII, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 724.
33. H. DE DIESBACH et ALPHONSE MISEREZ, Synthèse de nouveaux dérivés anthroniques, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 673.
34. H. DE DIESBACH, ANTON SCHÜRCH et GEORGES CAVIN, Contribution à l'étude des hydroxy-4-phénylamino-3-quinoléines, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 716.
35. H. DE DIESBACH, MIRO CAPPONI et JEAN FARQUET, Etude des dérivés benzoylés de l'indigo IX, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1214.
36. H. DE DIESBACH et ERICH HEPPNER, Essais comparatifs sur la série des indigoides, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 687.
37. H. DE DIESBACH, JEAN GROSS et WALTER TSCHANNEN, Sur quelques dérivés des phényl-hydroxyquinoléines, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1050.
38. H. DE DIESBACH, ANDRÉ PUGIN, FRANÇOIS MORARD, WOJCIECH NOWACZINSKI et JOSEPH DESSIBOURG, Etude sur les cétones quinoléiques, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2322.
39. H. DE DIESBACH, PAUL RHYNER et ALBERT CAVEGN, Contribution à l'étude des colorants du soufre, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 2037.
40. H. DE DIESBACH et MICHEL FROSSARD, Etude des dérivés benzoylés de l'indigo X, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 705.
41. HANS KÜHNIS und H. DE DIESBACH, Zur Kenntnis der Chinolylketone und ihrer Reduktionsprodukte, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 894.
42. MELCHIOR BETSCHART, Über eine neue Synthese von Dinaphthanthracendichinon und dessen Derivaten, Thèse Fribourg, Prom. 1923.
43. WERNER PERRIG, Über Synthesen von linearem Dinaphthanthracendichinon und seinen Derivaten aus substituierten Dibenzoylbenzolen, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
44. PAUL BULLIARD, Contribution à l'étude de l'acide 2-3'-4'-benzophénone-tricarbonique et de quelques benzophénones halogénées, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
45. LOUIS CHARDONNENS, Contribution à l'étude de la dinaphthanthracène-diquinone et de ses dérivés, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
46. VIKTOR SCHMIDT, Synthèse der Pyromellithsäure und Beitrag zur Kenntnis substituierter Dinaphthanthracendichinone, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
47. LEO HAUSER, Beitrag zur Kenntnis der Dibromphthal-säuren, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
48. KARL STREBEL, Versuche über eine neue Synthese von Anthrachinonderivaten durch Einwirkung von Brom auf o-Tolylphenylketone und Dibenzoylxylole, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
49. HERMANN KULL, Beitrag zur Kenntnis der Dibenzoylxylole und der Dinaphthanthracendichinone, Thèse Fribourg, Prom. 1925.
50. GERMAN ZURBRIGGEN, Zur Kenntnis der Pyromellithsäure-Gruppe, Thèse Fribourg, Prom. 1925.
51. FELIX ABBONDIO, Contribution à l'étude des acides cumidiques et pyromellithiques substitués, Thèse Fribourg, Prom. 1925.
52. PAUL GUBSER, Über Derivate der Aminomethyl-oxy-anthrachinone, der Isopyrrol-anthrone und des 1,1'-(2,2'-Dioxy)-dianthrachinonyl-äthylens, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
53. EDMOND VON DER WEID, Etude sur l'échange dans les combinaisons aromatiques de l'halogène par le cyanogène au moyen du cyanure cuivreux et de pyridine, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
54. HANS WALKER, Über die Einwirkung von Methylolverbindungen auf Toluylsäuren, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
55. MARCEL GUHL, Contribution à l'étude du groupe de l'acide pyromellithique, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
56. RENÉ DE LANDERSET, Contribution à l'étude des dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
57. ANTOINE JANZEN, Contribution à l'étude de la dinaphthanthracène-diquinone et de ses dérivés, Thèse Fribourg, Prom. 1928.
58. FRANZ DECURTINS, Beitrag zur Kenntnis der Dibromphthal-säuren und von Derivaten des 2,3-Dibrom-anthrachinons, Thèse Fribourg, Prom. 1928.
59. HANS LEMPEN, Beitrag zur Kenntnis der Derivate des 1,1'-(2,2'-Dioxy)-dianthrachinonyl-äthylens, Thèse Fribourg, Prom. 1929.
60. OSKAR WANGER, Über Kondensation von Dimethylolharnstoff mit Benzolderivaten, Thèse Fribourg, Prom. 1929.
61. ANDREAS VON STOCKALPER, Über Kondensationsprodukte von Dimethylolharnstoff mit Naphtholen und Naphthol-derivaten und ihre Umwandlung in Dinaphthyläthan-derivate, Thèse Fribourg, Prom. 1930.
62. HENRI SPOORENBERG, Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones, Thèse Fribourg, Prom. 1930.
63. PIERRE DOBBELMANN, Etude sur la chloruration des dérivés de l'o-méthylbenzophénone, Thèse Fribourg, Prom. 1930.
64. HANS BENZ, Beitrag zur Kenntnis der Anthracyl-anthra-chinonyl- und der Dianthrachinonyl-ketone, Thèse Fribourg, Prom. 1932.
65. SALVADOR GIL QUINZÁ, Über einige Derivate des Anthra-flavons, Thèse Fribourg, Prom. 1933.
66. FRITZ RUBLI, Beitrag zur Benzoylierung des Indigos, Thèse Fribourg, Prom. 1934.
67. EDUARD DE BIE, Contribution à l'étude du Jaune d'Indigo 3G, Thèse Fribourg, Prom. 1934.
68. JOHAN BOSMAN, Über das 2,1; 5,4-Di-o-benzoylenpyrazin-1,2,3,4-tetrahydrid, Thèse Fribourg, Prom. 1935.
69. OTTO ERNST, Sur quelques dérivés du 2,2'-dianthraquino-nyle et de la 2,2'-dianthraquinonyl-cétone, Thèse Fribourg, Prom. 1935.
70. EDGARDO GIOVANNINI, Über Kondensationsprodukte von Acetophenon-derivaten mit Methylolverbindungen, Thèse Fribourg, Prom. 1935.
71. THÉODORE DOBBELMANN, Contribution à l'étude de la benzoylation de l'indigo, Thèse Fribourg, Prom. 1936.
72. BRUNO BALDI, Etude sur quelques dérivés de l'acénaph-tène-quinone, de la fluorénone et de la xanthone, Thèse Fribourg, Prom. 1937.
73. EDUARD MOSER, Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Indigo Gelb 3G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1937.
74. RAYMOND FRIDERICH, Etude sur quelques dérivés de la benzophénone, Thèse Fribourg, Prom. 1938.
75. CARLO TADDEI, Contribution à l'étude du corps Dessou-lavy, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
76. MARIO POGGI, Etude sur quelques dérivés du benzan-throne, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
77. MAURIZIO SOLERO, Etude sur quelques polyamines déri-vant de la benzidine, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
78. ALDO MARIETTA, Etude sur quelques polyamines, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
79. OSCAR KLEMENT, Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1940.
80. HENRI RIAT, Etude sur les acides 1,4-dialdéhydo-benzène-2,5-dicarbonique et 1,3-dialdéhydo-benzène-4,6-dicarbo-nique, Thèse Fribourg, Prom. 1941.
81. GÉRALD REY-BELLET, Contribution à l'étude du jaune Höchst R, Thèse Fribourg, Prom. 1941.
82. KIANG TAO-SHING, Beitrag zur Kenntnis des Höchster-Gelbs R, Thèse Fribourg, Prom. 1941.
83. FRANÇOIS FAVRE, Contribution à l'étude du jaune d'in-digo 3G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1943.

84. JEAN AESCHBACH, Beitrag zur Kenntnis des Phenanthridins, Thèse Fribourg, Prom. 1943.
85. HANS KBAMER, Vergleichende Versuche zwischen Chromanonen und Tetrahydrochinolin-Derivaten, Thèse Fribourg, Prom. 1944.
86. FRANZ-XAVER WIEDERKEHR, Beitrag zur Kenntnis des Indirubins und des Indileucins, Thèse Fribourg, Prom. 1944.
87. CHARLES FÄSSLER, Zur Kenntnis substituierter Indirubine und Indileucine, Thèse Fribourg, Prom. 1945.
88. GEORGES CAVIN, Contribution à l'étude des jaunes d'indigo, Thèse Fribourg, Prom. 1945.
89. ERICH HEPPNER, Beitrag zur Kenntnis der Indigoide, Thèse Fribourg, Prom. 1945.
90. JEAN FARQUET, Contribution à l'étude des jaunes d'indigo, Thèse Fribourg, Prom. 1946.
91. FRITZ STEINER, Beitrag zur Kenntnis des Triphenylbenzols, Thèse Fribourg, Prom. 1946.
92. ALPHONSE MISEREZ, Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3 G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1946.
93. ANTON SCHÜRCH, Beitrag zur Kenntnis der 3-Arylaminochinolone-4, Thèse Fribourg, Prom. 1947.
94. ANDRÉ PUGIN, Sur quelques dérivés cétoniques de la quinoléine et leurs produits de réduction, Thèse Fribourg, Prom. 1947.
95. YVES SIEGWART, La constitution du jaune Höchst R, Thèse Fribourg, Prom. 1948.
96. JEAN GROSS, Contribution à l'étude du jaune Höchst R, Thèse Fribourg, Prom. 1948.
97. MIRO CAPPONI, Zur Kenntnis der gelben Indigofarbstoffe, Thèse Fribourg, Prom. 1949.
98. FRANÇOIS MORARD, Sur quelques dérivés cétoniques des quinoléines méthylées, leurs produits de nitration et de réduction, Thèse Fribourg, Prom. 1949.
99. WALTER TSCHANNEN, Zur Kenntnis der 3-(*o*-Carboxyphenyl)-oxy-chinoline, Thèse Fribourg, Prom. 1950.
100. MARCEL DENERVAUD, Contribution à l'étude du rouge indoxyle, Thèse Fribourg, Prom. 1951.
101. PAUL RHYNER, Über die Konstitution von Immedialblau C, Thèse Fribourg, Prom. 1951.
102. MICHEL FROSSARD, Contribution à l'étude du corps Des-soulavy, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
103. WOJCIECH NOWACZYNSKI, Contribution à l'étude des produits de réduction de quelques dérivés cétoniques de la quinoléine, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
104. DAVORIN DOBROVIC, Beitrag zur Kenntnis der Diphthaloyl-Carbazole, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
105. JOSEPH DESSIBOURG, Contribution à l'étude des produits de réduction de quelques dérivés cétoniques de la quinoléine, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
106. HANS BRECHBÜHL, Beitrag zur Kenntnis der Indoxyl- und Oxythionaphthenderivate, Thèse Fribourg, Prom. 1953.
107. XAVIER GNANADICAM, Contribution à l'étude des produits de réduction et de nitration de quelques dérivés cétoniques de la quinoléine, Thèse Fribourg, Prom. 1953.
108. ALBERT CAVEGN, Beitrag zur Kenntnis einiger Schwefelfarbstoffe, Thèse Fribourg, Prom. 1953.
109. HANS KÜHNIS, Beitrag zur Kenntnis einiger Chinolin-ketone und ihrer Reduktionsprodukte, Thèse Fribourg, Prom. 1954.
110. RUDOLF SCHNEITER, Beitrag zur Kenntnis der Acylthioharnstoffe und der 1,3,5-Thiadiazine, Thèse Fribourg, Prom. 1954.
111. RAPHAËL LELLO ROBERT, Etude sur le comportement à la chloruration et à l'oxydation de l'*o*-méthyl-benzophénone et de ses dérivés, Thèse Fribourg, Prom. 1955.
112. LUC SALAMIN, Etude sur la condensation du benzal-2-indoxyle et du méthyl-2-indoxyle avec les amines aromatiques, Thèse Fribourg, Prom. 1955.
113. ANTON ARNOSTI, Beitrag zur Kenntnis der Acylthioharnstoffe und der Thiadiazinderivate, Thèse Fribourg, Prom. 1956.
114. HANS FISCHER, Über einige Acylthioharnstoffe und ihre Verwendung zur Synthese von 1,3,5-Thiadiazinen, Thèse Fribourg, Prom. 1956.

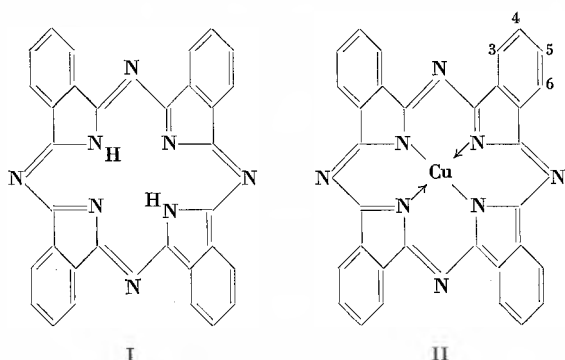
The History and Development of Phthalocyanine Chemistry

By G. BOOTH

Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Blackley, Manchester

Discovery and determination of structure

The first three recorded preparations of phthalocyanines were all accidental. In 1907, BRAUN and TCHERNIAC,¹ reported that molten *o*-cyanobenzamide turned green and gave a small quantity of a blue, alcohol-insoluble, substance. The product obtained in this way is now known as metal-free phthalocyanine (I).



In 1927, DE DIESBACH and VON DER WEID,² at the University of Fribourg in Switzerland, prepared copper phthalocyanine (II; although several years were to elapse before the constitution was determined) by two methods. Firstly, by analogy with previous experiments with dibromoxylenes,³ *o*-dibromobenzene was heated with cuprous cyanide in pyridine at 200°C, but gave a blue product rather than the expected phthalonitrile. The same blue product was also obtained by heating phthalonitrile (which was therefore the likely intermediate in the first process) with cuprous bromide in pyridine at reflux temperature. This second process is obviously an improvement on the first and yields of about 70% of the theoretical can be obtained. The mode of formation of this new copper complex together with the elementary analysis suggested the formula $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]_2\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, i. e. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Cu}$ rather than the correct $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$. DE DIESBACH and VON DER WEID observed the remarkable stability of their product to heat, concentrated alkali and concentrated sulphuric acid and concluded «nous serions heureux si des collègues plus spécialisés dans l'étude des sels complexes

voulaient bien éclaircir la constitution et les causes de la stabilité de ces nouveaux produits».

The story now moves to Grangemouth, Scotland, where early in 1928 a blue substance which had been observed in a phthalimide melt pot was separated and examined by DANDRIDGE, DRESCHER, DUNWORTH and THOMAS. The product was shown to be an iron complex which was readily obtained, albeit in comparatively low yield, by heating together either phthalic anhydride, iron and ammonia, or phthalimide, ferrous sulphate and ammonia. Similar copper and nickel compounds were obtained from phthalic anhydride or phthalimide by heating with ammonia and the appropriate metal salt. The results of this work were patented⁴ without realising the significance of the earlier results reported in the literature since the starting materials were different.

Work during the ensuing six years served to link together these three separate observations and discoveries and the elucidation of the metal phthalocyanine structure finally realised DE DIESBACH's wish, quoted earlier. In 1929, Scottish Dyes Limited (by this time part of Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Group) supplied samples of the iron and copper compounds to THORPE and LINSTAD at the Royal College of Science. By 1933, LINSTAD was able to report to the "British Association" meeting⁵ that the unit of phthalocyanine (as he then termed it) was III, by analogy with the porphyrin unit IV;



the macrocycle formed with a divalent metal (M) having the formula $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{M}$. The work of LINSTAD and his co-workers which led to this conclusion, and also to the proposal of structures I and II, was fully reported in 1934.⁶ Final confirmation of the macrocyclic structures soon followed with ROBERTSON's X-ray study of metal-free, nickel, copper and platinum phthalocyanines.⁷

¹ A. BRAUN and J. TCHERNIAC, *Chem. Ber.* 40 (1907) 2709.

² H. DE DIESBACH and E. VON DER WEID, *Helv. Chim. Acta* 10 (1927) 886.

³ H. DE DIESBACH, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 539.

⁴ Scottish Dyes Ltd. (A. G. DANDRIDGE, H. A. DRESCHER and J. THOMAS), British Patent 322,169 (appln. 16.5.1928).

⁵ R. P. LINSTAD (reported in), *Chem. Age* 29 (1933) 228.

⁶ R. P. LINSTAD *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1934, 1016, 1017, 1022, 1027, 1031, 1033.

⁷ J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* 1935, 615.

⁸ C. J. T. CRONSHAW, *Endeavour* 1 (1942) 79.

Manufacture of copper phthalocyanine

Copper phthalocyanine was first placed on the market in 1935 as Monastral Fast Blue B (I.C.I.).⁸ The first manufacturing process was carried out at Trafford Park Manchester and involved baking phthalonitrile with either copper bronze or cuprous chloride at 200 to 240 °C in copper trays. An ingenious process was discovered in 1936 based on the cheaper phthalic anhydride.⁹ Cupric chloride was added to a molten mixture of urea and phthalic anhydride and the formation of product completed at 200 °C. Even though this process was more difficult to operate and gave lower yields than the phthalonitrile process it was immediately worked on the large scale. A study of the effect of catalysts on this process was made after it had been observed that the yield was dependent on the materials of construction of the vessel. This resulted in the discovery that molybdenum compounds were outstandingly good catalysts¹⁰ and ammonium molybdate has since been used almost invariably in the phthalic anhydride-urea process. The use of a catalyst increased the manufacturing yield from 50% to 80%. The yield was then further increased by changing from the melt process to a more convenient solvent process. This is essentially the same reaction but carried out in a high-boiling organic liquid reaction medium such as kerosene or trichlorobenzene.

I. G. Farben manufactured copper phthalocyanine shortly after I.C.I. Ltd. and mainly because of the DE DIESBACH disclosure² were able to work a process starting from phthalonitrile. In fact, by 1945, a continuous bake process using phthalonitrile and cuprous chloride had been developed. This was preferred to the solvent urea process which was only used when there was a shortage of phthalonitrile.^{11, 12} However, any comparison between the two main processes must ultimately depend upon the comparative costs of phthalonitrile and phthalic anhydride.

Polymorphism in copper phthalocyanine pigments

Until the 1950's the only commercial pigmentary form of copper phthalocyanine was the metastable (α -form) product obtained by reprecipitation of the crude pigment from concentrated sulphuric acid (acid-pasting) or by "salt-milling" with an inorganic salt which is subsequently washed out. The greener β -form (the stable polymorph) which is obtained directly from the manufacturing process requires purification by washing with dilute acid or dilute alkali, or both, and when used acid pasting acts as a further purification. One defect of the

α -form pigment is its lack of stability in various media, particularly in those containing aromatic solvents; this is now known to be due to crystal growth accompanied by transition to the β -form (see Figure 1).

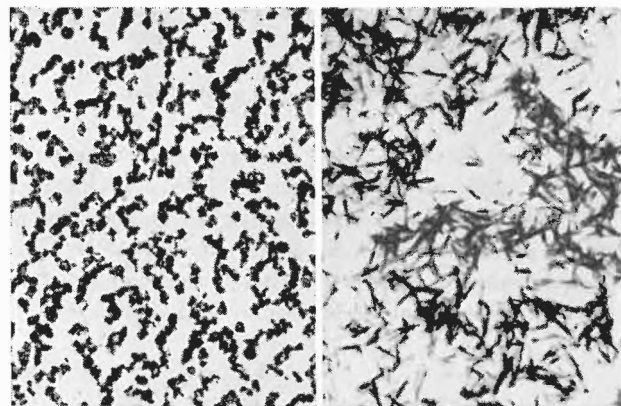


Figure 1. The crystallisation effect of aromatic solvents on copper phthalocyanine. Left: immediately after dispersion; right: after 72 hours

Special treatment is required to convert the highly crystalline β -form to pigment, for example it may be finely milled (< 2 microns) then given a controlled crystallisation treatment.¹³ The increased stability of the β -form, combined with its greener and brighter shade make it of particular value in certain end-uses.¹⁴ American markets, for which full figures are available, reflect the increasing importance of the β -form as shown by the production chart in Figure 2.

At least two other polymorphic forms of copper phthalocyanine are known, being distinguished by their

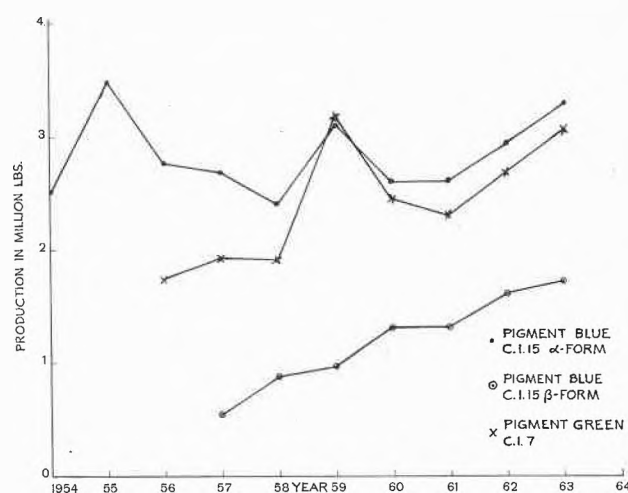


Figure 2. U.S. production of copper phthalocyanine and polychloro copper phthalocyanine pigments (prepared from U.S. Tariff Commission data)

⁹ Imperial Chemical Industries Ltd. (M. WYLER), British Patent 464,126 (appln. 10.7.1935).

¹⁰ Imperial Chemical Industries Ltd. (A. RILEY), British Patent 476,243 (appln. 4.6.1936).

¹¹ BIOS Final Report No. 960, p. 33 *et seq.*

¹² FIAT Final Report No. 1313, Vol. III, p. 273 *et seq.*

¹³ American Cyanamid Co. (R. H. WISWALL), British Patent 600,911 (conv. 12.3.1943).

¹⁴ D. M. VARLEY, *Paint Manuf.* 31 (1961) 373.

X-ray diffraction spectra. The γ -form is obtained by slurrying copper phthalocyanine, prepared in solvent medium, with 60% aqueous sulphuric acid,¹⁵ and the δ -form is obtained by treating the α -form with benzene in aqueous sulphuric acid in the presence of a surfactant.¹⁶ No commercial application of forms other than α - and β - is known at present.

Halogenated copper phthalocyanine pigments

The use of partially chlorinated copper phthalocyanine (containing about one chlorine per molecule) is technically the most important way of stabilising the α -form pigment. Preparation is effected by controlled chlorination or, conveniently by introduction of the appropriate quantity of 4-chlorophthalic anhydride into the phthalic anhydride-urea process.

Fully halogenated copper phthalocyanines are by far the most important phthalocyanine derivatives. Although a gradual change from blue to green is obtained by stepwise replacement it is not until 14 to 16 halogen substituents are present that the most important green pigments result.

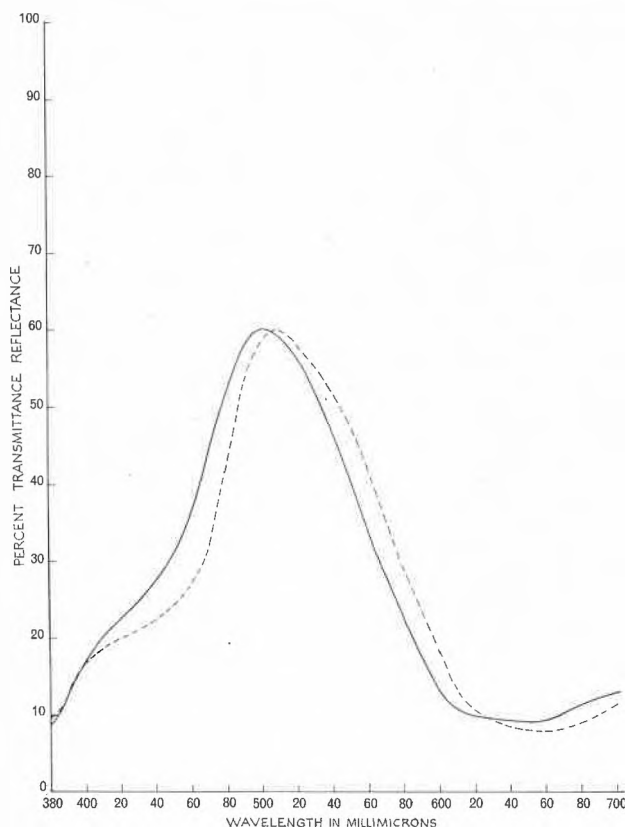


Figure 3: Reflectance spectra of CuPcCl_{15} (—) and CuPcBr_{15} (---)

¹⁵ American Cyanamid Co. (J.W.EASTES), U.S. Patent 2,770,629 (appln. 8.1.1952).

¹⁶ Imperial Chemical Industries Ltd. (B.P.BRAND), British Patent 912,526 (appln. 19.2.1960).

In the absence of reliable world figures, the U.S. production of polychloro copper phthalocyanine green pigment is shown in Figure 2. The weight of copper phthalocyanine required for production of the green (i. e. about half the weight of green) together with the copper phthalocyanine used in the manufacture of other substitution products has to be added to the pigment production figures of Figure 2 to obtain the total production of copper phthalocyanine itself. Manufacture of the chloro green pigment started in the late 1930's and, although several alternative processes are available, the preferred method on the large scale is halogenation at 180 to 200°C in a molten eutectic mixture of aluminium chloride and sodium chloride.¹¹ It required another twenty years before any significant technical advance was made in this field. Although it had been known for many years that brominated products were yellower in shade than the corresponding chlorinated products (see Figure 3 for a comparison) it was not until 1959 that a mixed bromochloro copper phthalocyanine was introduced commercially by General Aniline and Film Corporation.¹⁷ The difficulties were mainly in achieving the optimum conditions for controlled simultaneous bromination and chlorination to give complete halogenation.¹⁸ The first yellowish-green of this class contained 4 to 5 atoms of bromine and 9 to 11 atoms of chlorine and many other similar mixed products are now on the market, with the yellowest product containing 11 to 12 atoms of bromine and 3 to 4 atoms of chlorine per molecule.

Metal-free phthalocyanine

Only three phthalocyanine compounds achieved any commercial importance before 1940. Copper phthalocyanine (α) and polychloro copper phthalocyanine have already been discussed and (metal-free) phthalocyanine was next in importance. Phthalocyanine was first prepared by demetallising magnesium phthalocyanine with dilute acid. On the large scale it is best obtained from disodium phthalocyanine, which is prepared by heating phthalonitrile with the sodium derivative of a high boiling alcohol in excess of the alcohol.^{11, 19}

Like copper phthalocyanine, metal-free phthalocyanine exists in several polymorphic forms. The α -form is greener than the α -form of copper phthalocyanine and even less stable. Although the β -form is greener still and solvent stable, manufacture of metal-free phthalocyanine in the United States apparently ceased with the advent of the cheaper β -form copper phthalocyanine to meet requirements for the greener-blue shades.

¹⁷ E.A. WICH, *Amer. Ink Maker* 37 (8) (1959) 26; *Amer. Dyestuffs Rep.* 48 (18) (1959) 42.

¹⁸ E.I. du Pont de Nemours & Co. (A.L.Fox), U.S. Patent 2,247,752 (appln. 23.6.1937). Imperial Chemical Industries Ltd. (R.FAZACKERLEY and A.KERSHAW), British Patent 932,943 (appln. 11.11.1960).

¹⁹ Imperial Chemical Industries Ltd. (I.M.HEILBRON, F.IRVING, R.P.LINSTEAD, and J.F.THORPE), British Patent 410,814 (appln. 16.11.1932).

Li	Be													
Na	Mg													
K	Ca		<u>Ti</u>	<u>V</u>	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	<u>Al</u> <u>Ga</u>	<u>Si</u> <u>Ge</u>	
			<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	Mo		<u>Ru</u>	Rh	Pd	Ag	Cd	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>
	Ba	I.a	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>			<u>Os</u>		Pt		Hg		Pb	
		(Lanthanides)												
			Th			<u>U</u>								

Figure 4. The metals of which phthalocyanine derivatives have been reported

Phthalocyanines of other metals

Phthalocyanine derivatives of most metals are now known and Figure 4 lists these metals according to their arrangement in the periodic table. In most cases the metal is present in the mono- or di-valent state but those metals which are underlined give derivatives only in higher valency states and consequently require additional anionic ligands.

The type of metal to nitrogen bonding varies according to the metal. Generally, the transition metals are covalently bound to two anionic nitrogens of the phthalocyanine inner ring and the planar four-coordination completed through the two neutral nitrogen atoms. With non-transitional elements the bond is mainly ionic in character, with no further coordination, and this leads to a much lower order of stability; the metal being displaced from the salt-like compound by treatment with dilute acid. Additional stabilisation is possible where the transition metal has filled non-bonding *d*-orbitals since, although there is no supporting evidence,²⁰ the *d_{xy}* and *d_{yz}* orbitals are capable of forming π -bonds with the surrounding phthalocyanine macrocycle. This would support the increased bond strength apparent in metals (e.g. Pt) to the right of the transition series. The only transition-metal phthalocyanine which is readily demetallised is that of Mn(II); this degree of instability is much greater than would be expected from the Irving-Williams order and is more likely to be attributable to the exceptional affinity of manganese (II) phthalocyanine for oxygen.²¹

The most general method for the preparation of metal phthalocyanines is to use dilithium phthalocyanine as a labile intermediate. This compound (readily obtained from phthalonitrile and lithium in amyl alcohol) is soluble in alcohol and undergoes metathetical reactions with salts of other metals (e.g. Ag, Hg, Fe, and Pd).²² Alternative methods involve heating phthalonitrile (or phthalic anhydride and urea) with a metal salt.^{19, 23} In

certain cases the free metal (e.g. Be, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni) can be heated with phthalonitrile or *o*-cyano-benzamide to yield the phthalocyanine, but it may be relevant to some of these examples that copper powder requires the presence of air before reaction takes place with phthalonitrile.²⁴

A large number of phthalocyanines of different metals were prepared in the early days of phthalocyanine chemistry by LINSTEAD and his co-workers.²⁵ Recent additions to the compilation include derivatives of the lanthanides,²⁶ titanium,²⁷ ruthenium,²⁸ gallium and indium,²⁹ silicon,³⁰ and germanium.³¹ The last two are particularly interesting since substitution products of the type $M(OR)_2Pc$ (where *M* = Si or Ge; *Pc* = phthalocyanine; *R* = alkyl or aryl) can be prepared from the corresponding dihydroxy compounds; the higher (*C*₁₈) alkoxy derivatives have surprisingly low melting points (150 to 200°C).

The notable spaces in Figure 4 are those of the metals tungsten, rhenium, iridium and gold. Preparation of phthalocyanine compounds with these metals may be difficult due to the particular combinations of oxidation state, coordination number and stereochemistry which are required. The last of these requirements is dominated to such an extent by the rigidity of the phthalocyanine ligand that several metals [e.g. Fe(II) and Co(II)] do not form square planar complexes with any other ligand combination.

It will be seen then that phthalocyanine derivatives of about fifty different metals are now known. When

²⁰ J. F. GIBSON, D. J. E. INGRAM, and D. SCHONLAND, *Disc. Faraday Soc.* 26 (1958) 72, 94.

²¹ J. A. ELVIDGE and A. B. P. LEVER, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 195.

²² P. A. BARRETT, D. A. FRYE, and R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.* 1938, 1157.

²³ FIAT Final Report No. 1313, Vol. III, p. 308 *et seq.*

²⁴ H. Z. LECHER, H. T. LACEY, and H. P. OREM, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 1326.

²⁵ R. P. LINSTEAD, *Chem. Ber.* 72A (1939) 93.

²⁶ U.S. Atomic Energy Commission (N. A. FRIGERIO), U.S. Patent 3,027,391 (appln. 28. 8. 1959).

²⁷ Union Carbide Corporation (J. C. BURBACH), U.S. Patent 3,137,703 (appln. 23. 12. 1960).

²⁸ P. C. KRUEGER and M. E. KENNEY, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 25 (1963) 303.

²⁹ D. COLAITIS, *C. R. Acad. Sci.* 242 (1956) 1026.

³⁰ M. E. KENNEY and R. D. JOYNER, U.S. Patent 3,094,536 (appln. 3. 1. 1961).

³¹ M. E. KENNEY and R. D. JOYNER, U.S. Patent 3,094,535 (appln. 3. 1. 1961).

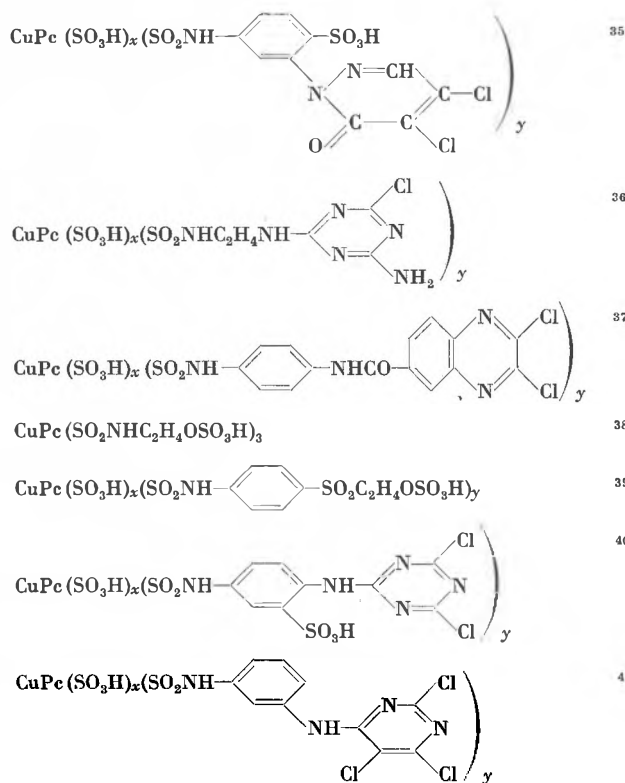
compared as pigments the copper compound is outstanding and is the only one used as such, since it combines maximum fastness properties together with economy. Many claims have been made for the exploitation of the other metal phthalocyanines, for example as adjuvants with copper phthalocyanine to resist crystallisation and flocculation, but very few have been made on the large scale. The use of several metal phthalocyanines (particularly those of iron and cobalt) as catalysts in oxidation or polymerisation processes has been patented. Nickel and cobalt phthalocyanines have limited outlets in the field of water-soluble dyes (see later).

Water-soluble dyes

The high fastness to light and the attractive shades offered by the phthalocyanine chromophore have served to stimulate the search for useful water-soluble derivatives ever since the first phthalocyanine patent,⁴ which describes the sulphonation of copper phthalocyanine in oleum. Direct sulphonation gives substitution almost entirely in the 3-position, the water-soluble products derived from 4-sulphophthalic anhydride being considerably redder in shade (in aqueous solution or on the fibre) than their sulphonated isomers. This difference is due mainly to aggregation in solution.

Products from the sulphonation of copper phthalocyanine which contain between two and three sulphonic acid groups per molecule have been manufactured for over 25 years as direct dyes for cotton, paper and wool. Copper phthalocyanine tetra-4-sulphonic acid has also been marketed.³² More important are the derivatives obtained through the chlorosulphonation³³ of copper phthalocyanine since a variety of dyes containing both sulphonamido and sulphonic acid groups (again in the 3-position) can be obtained, e.g. $[\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_x(\text{SO}_2\text{NH}_2)_y]$.³⁴ The extent of chlorosulphonation can be controlled (up to a maximum of four entering groups) and the nature of the amine and number of sulphonamide substituents modified to affect such factors as shade, strength and affinity.

More complex variations of this type of sulphonamide formation are of supreme importance in the field of reactive dyestuffs. Over 250 patents concerning the manufacture and use of phthalocyanine reactive dyes have been filed since 1956. Practically all known reactive groups have been attached to the phthalocyanine chromophore, in nearly all cases through a sulphonamide linkage. All the established ranges of reactive dyes contain at least one copper phthalocyanine derivative to meet the important requirements for turquoise shades. The following examples demonstrate the variation in reactive group and its mode of linkage to the chromophore ($x + y = 3$ or 4 with $y \geq 1$):



Chlorosulphonation is effected by treating copper phthalocyanine with excess of chlorosulphonic acid at 130 to 140°C, complete conversion of the resulting $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_x(\text{SO}_2\text{Cl})_y$ to $\text{CuPc}(\text{SO}_2\text{Cl})_{3\text{ or }4}$ is completed, if required, by the addition of an inorganic acid chloride such as thionyl chloride or phosphorus pentachloride. After reaction with an amine to the required y value any residual sulphonchloride groupings can be hydrolysed. Considerable variation in the values of x and y , which are precisely controlled in order to achieve optimum properties, is thus possible.

Phthalocyanines of some (but not all) other metals can be similarly chlorosulphonated and at least one dye based on nickel phthalocyanine has been manufactured,^{38, 42} but its merits compared with the corresponding copper derivative have not been established. Green reactive dyes can be obtained either through the use of sulphonchloride derivatives of copper tetra(4)phenylphthalocyanine or by linking a yellow azo chromophore to the blue phthalocyanine through a chromophoric block.

³⁵ Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG (A. TARTTER, H. R. HENSEL, and H. BAUMANN), D. A. S. 1,123,065 (appln. 17.8.1959).

³⁶ Ciba Ltd., British Patent 866,513 (conv. 17.8.1956).

³⁷ E. I. du Pont de Nemours & Co. (J. E. COLE and W. H. GUMPERT), French Patent 1,359,644 (conv. 21.11.1961).

³⁸ Farbenfabriken Bayer AG (K. G. KLEB), D. A. S. 1,170,898 (appln. 15.7.1957).

³⁹ Farbwerke Hoechst AG (J. HEYNA, H. SPRINGER, E. SCHINZEL), D. A. S. 1,179,317 (appln. 5.3.1960).

⁴⁰ Imperial Chemical Industries Ltd. (P. F. CLARK, H. T. HOWARD, and J. WARDLEWORTH), British Patent 805,562 (appln. 14.3.1956).

⁴¹ Sandoz Ltd., British Patent 916,094 (conv. 28.5.1958).

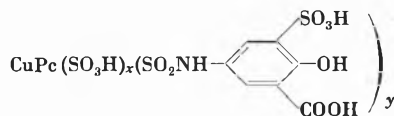
⁴² H. WAGNER and J. PFLUG, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 281.

³² *Colour Index*, 2nd Edition (1956) Vol. 3, p. 3569.

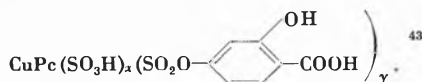
³³ I. G. Farbenindustrie AG, British Patent 515,637 (conv. 8.6.1937).

³⁴ I. G. Farbenindustrie AG, British Patent 520,199 (conv. 14.10.1937).

Dyes solubilised by carboxylic acid groups are not so widely used but copper tetra (4) phenyl phthalocyanine-tetra (5) carboxylic acid was manufactured by the I.G. (from 5-phenyltrimellitic acid) as a green dye for cotton. Chrome dyes of the type



were also made by the I.G.²³ A variation on this last theme lies in the use of the related esters



As distinct from the anionic direct and reactive dyes discussed above there is an important group of cationic phthalocyanine dyes. The evolution of these dyes started in 1939 with the investigation of the properties of copper tetra (4) pyridyl phthalocyanine and its quaternised derivatives. This led to the study of other 'onium' (quaternary ammonium, ternary sulphonium and isothiuronium) derivatives linked to the chromophore in a variety of ways.⁴⁴ The best linkage for this purpose proved to be methylene which it was found could readily be introduced into the system by controlled chloromethylation of the metal phthalocyanine by reaction with dichlorodimethyl ether in a flux made of aluminium chloride and a tertiary base such as triethylamine.⁴⁵ Subsequent reaction of the chloromethyl derivative (prepared under conditions appropriate for the introduction of between two and four substituents) with either a tertiary nitrogenous base or a thiourea produces a water soluble dye.⁴⁶ The latter type proved to be the most suitable for insolubilisation of the dyestuff on cotton, after dyeing or printing, by a heat or steam treatment and Alcian Blue 8G (first marketed by I.C.I. Ltd. in 1947) was the important outcome of all this work.

Temporarily solubilised dyes of the above type have been classified³² as ingrain dyes, i.e. formed *in situ* in the substrate. Another type which could be similarly classified are represented by the Inthion dyes of Farbwerke Hoechst. Here insolubilisation is combined with polymerisation by co-application of a dye of the type $[\text{CuPc}(\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SSO}_3\text{Na})_x]$ with sulphur or a sulphur-containing compound.⁴⁷ These dyes are thus modified sulphur-dyes, the earliest example of which in the phthalocyanine series was the tetramercapto derivative of copper phthalocyanine. Although mercaptophthalocyanines can be prepared by $(\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4)$ reduction of the corresponding sulphonyl chlorides the best method

of obtaining the tetramercapto compound is by dissolving copper tetra (4) thiocyanophthalocyanine in sodium sulphide, oxidation of the resulting solution when impregnated on cotton then yields a fast green shade.⁴⁸ The thiocyanate compound is obtained from copper tetra (4)-aminophthalocyanine [which in turn is obtained by reduction of $\text{CuPc}(\text{NO}_2)_4$] through its tetradiazotised derivative. Diazotised aminophthalocyanines have also been used in the preparation of azo dyes, the best products being obtained by reaction with azoic coupling components on the fibre.⁴⁴

Early work on the construction of vat dyes containing the phthalocyanine chromophore together with an appended anthraquinone residue was fruitless owing to the inherent instability of the leuco forms.⁴⁴ Although it was known during the earliest work on phthalocyanines that metal phthalocyanines were "vattable"⁴⁴ it was not until 1948 that exploitation of this property was possible. Cobalt phthalocyanine, when sulphonated to contain 15 to 40% cobalt phthalocyanine monosulphonic acid, was found to have excellent properties as a blue vat dyestuff (Indanthrene Brilliant Blue 4G).⁴⁹ The structure of the leuco compound derived from cobalt phthalocyanine is likely to involve reduction with the formation of a second quinonoid ring in the macrocycle⁵⁰ but no investigation into the oxidation state of the metal has been reported.

There are thus six main classes of water-soluble phthalocyanine dyes (direct, reactive, after-metallisable, ingrain, sulphur and vat) and ingenious ways of identifying these on cellulose fibre (the most important substrate for these dyes) have been worked out.⁴²

Solvent-soluble dyes

Solvent-solubility can be conferred through the introduction of suitable hydrocarbon residues either directly linked⁵¹ or, more usually, through a linkage such as aminomethyl or aminosulphonyl. These last two types have the advantage that certain members with basic properties, e.g. $\text{CuPc}(\text{CH}_2\text{NET}_2)_x$ ⁵² and $\text{CuPc}(\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2)_x$ ⁵³ are also soluble in dilute acid and can be applied to textiles and paper. They can also be alkylated to give water-soluble quaternary ammonium derivatives.

The reaction of copper tetrachlorophthalocyanine with a mercaptan, such as *p*-thiocresol, in a high boiling alcohol gives green pigments with some applications which utilise their solvent solubility.⁵⁴

⁴³ Durand & Huguenin AG, British Patent 768,444 (conv. 8.1.1952).

⁴⁴ N. H. HADDOCK, *Research 1* (1947-48) 685.

⁴⁵ Imperial Chemical Industries Ltd. (N. H. HADDOCK and C. WOOD), British Patent 586,340 (appln. 17.11.1944).

⁴⁶ *idem*, British Patent 587,636 (appln. 6.12.1944).

⁴⁷ Farbwerke Hoechst AG, British Patent 929,398 (conv. 8.8.1959).

⁴⁸ Imperial Chemical Industries Ltd. (N. H. HADDOCK), British Patent 541,146 (appln. 13.5.1940).

⁴⁹ Farbenfabriken Bayer, British Patent 704,310 (appln. 12.11.1948).

⁵⁰ E. E. BOWKER, *Dyer 117* (1957) 355.

⁵¹ Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, British Patent 694,072 (conv. 30.8.1950).

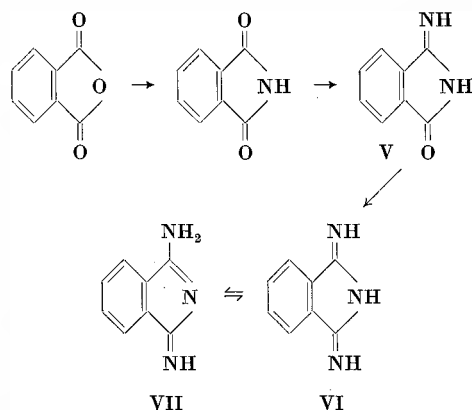
⁵² Imperial Chemical Industries Ltd. (N. H. HADDOCK), British Patent 770,784 (appln. 22.10.1954).

⁵³ Farbenfabriken Bayer AG, British Patent 784,843 (conv. 21.12.1953).

⁵⁴ Sandoz Ltd., British Patent 588,231 (conv. 14.2.1944).

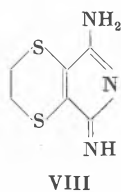
Phthalocyanine precursors

The formation of the phthalocyanine macrocycle in the phthalic anhydride-urea process involves the probable initial reaction sequence;



the urea supplies thus only three atoms of nitrogen per molecule of phthalic anhydride although the process is usually operated using about four molecules of urea per molecule of phthalic anhydride. The excess urea must have other functions in the system (e.g. removal of chloride ions) but the complete mechanism is not known. It has been proved however that the urea does not supply any carbon to the macrocycle.⁵⁵

The early work showed that 1-keto-3-iminoisoindolin-2-one (V) was formed in the process and although HADDOCK⁵⁶ suggested that diiminoisoindoline (VI) was a possible further intermediate it was the workers of the Leverkusen research group of Farbenfabriken Bayer who first separated this product in 1949.⁵⁷ 1-Amino-3-iminoisoindolin-2-one (VII, tautomeric with VI) was introduced to the market in 1951 as the first of the Phthalogen range of dyestuffs. The generation of the metal (e.g. copper or nickel) phthalocyanine on cellulose from such precursors is readily achieved.⁵⁸ A further advance came in 1957 with the use of dicyanodithia-cyclohexene for the preparation of a Phthalogen base (VIII); this extended the shade range obtainable from greens and blues to include violet, dark blue and black.^{59, 60} A full account of the application of Phthalogen dyes has recently been given by EIBL.⁶¹



⁵⁵ S.M. BRUMFIELD, V.W. FOLTZ, C.M. MCGHEE, and A.L. THOMAS, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2266.

⁵⁶ N.H. HADDOCK, *J. Soc. Dyers & Colourists* 61 (1945) 68.

⁵⁷ Farbenfabriken Bayer, British Patents 698,039 and 698,049 (appln. 25.8.1949).

⁵⁸ F. BAUMANN, B. BIENERT, G. RÖSCH, H. VOLLMANN, and W. WOLF, *Angew. Chem.* 68 (1956) 133.

⁵⁹ Farbenfabriken Bayer AG, British Patents 881,408 (conv. 18.3.1957) and 881,410 (conv. 2.7.1957).

⁶⁰ W. WOLF, E. DEGENER, and S. PETERSON, *Angew. Chem.* 72 (1960) 963.

⁶¹ J. EIBL, *Melliand Textilber.* 45 (1964) 789.

Conclusions

The development of phthalocyanine chemistry has to a large extent been dominated by technological requirements. This has resulted in a very full study of the chemistry of copper phthalocyanine with comparatively little work on the phthalocyanines of other metals. The four substitution reactions halogenation, sulphonation, chlorosulphonation and chloromethylation have been evaluated widely since they all lead to commercially important products. From a very large number of products that have been prepared from substituted phthalonitriles or phthalic anhydrides (or their analogues) only a small number have been of technical importance (e.g. tetranitro- and tetraphenyl-phthalocyanines).

A review⁵⁶ on phthalocyanines written twenty years ago concluded by pointing out some of the then outstanding targets. Considerable advances have since been made in the pigments field where the current major requirements must be for products outside the green to greenish-blue shade range. The requirement of bright blue shades for cotton which are fast to washing has been met with the ingrain and reactive dyes but the successful use of phthalocyanine dyes on wool and synthetic fibres is still somewhat problematical. Progress with these last substrates is continually being made through the preparation of novel dyestuffs and improvements in application conditions.

Clearly in an enormous field of chemistry and technology such as phthalocyanines now represent it is impossible to cover all facets in a paper of this sort. Discussion has therefore been restricted somewhat to cover mainly topics with commercial implications which lie almost entirely in the pigment-consuming and textile industries. The more recent applications of phthalocyanines to the technology of catalysts, lubricants, semiconductors or polymers are still in the comparatively speculative stage. For a complete bibliography (to 1961) on all aspects of the phthalocyanines the reader is referred to MOSER and THOMAS.⁶²

The preparation of copper phthalocyanine by HENRI DE DIESBACH in 1927 was proved by later developments to be of major importance. Since that time, considerable research has been undertaken on related macrocycles without any useful new chromophore emerging. The closest approach to an extension of the shade range available was probably the work on phthalocyanine precursors and further fundamental work in the future may yet lead to the desired red shade macrocycles.

Alcian and Monastral are registered trade marks of Imperial Chemical Industries Ltd.

Indanthren is a registered trade mark of the Indanthren-Warenzeichen-Verband Eingetragener Verband.

Inthion is a registered trade mark of Farbwerke Hoechst AG. Phthalogen is a registered trade mark of Farbenfabriken Bayer AG.

⁶² F.H. MOSER and A.L. THOMAS, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publ. Corp. (1963).

Xylindein

By G. M. BLACKBURN, D. E. U. EKONG, A. H. NEILSON, and Lord TODD

University Chemical Laboratory, Cambridge

Deciduous wood which is infected with the fungus *Chlorociboria aeruginosa*,¹ formerly known as *Peziza aeruginosa*,² assumes a bright green hue. This green pigmentation has stimulated scientific inquiry for over two centuries. Thus, the brothers TULASNE comment:³ "It was certainly our fungus which caused the greenness of that vineprop which Geoffroy le Jeune once found in a vineyard at St. Cloud, and of which he spoke a few words to his colleagues in the Parisian Académie des Sciences in the year 1728."

Following early work by DÖBEREINER,⁴ BLEY,⁵ and FORDOS,⁶ the pigment was named xylindein by ROMMIER.⁷ In 1874, LIEBERMANN⁸ overcame the problems of extraction and purification caused by the almost complete insolubility of xylindein in common organic solvents and obtained pure xylindein by crystallization from phenol as small, purple platelets with a coppery lustre.

Prior to our studies⁹ in Cambridge the only substantial chemical work on xylindein was that of F. KÖGL *et al.*, who published two papers^{10, 11} on the subject in the period 1925–1930. Based on analytical results KÖGL favoured a formula $C_{34}H_{26}O_{11}$ for xylindein and established its quinonoid nature. The intractable nature of the pigment, which is virtually insoluble in most organic solvents, severely hampered chemical investigation but on the basis of studies on methylation and acetylation KÖGL concluded that it contained in addition to the quinone system 4 hydroxyl groups of which two at least were phenolic. Xylindein yielded a purple dimethyl ether which on acetylation gave a yellow diacetate, while direct acetylation gave a yellow tetraacetyl derivative. Reductive acetylation of xylindein and its dimethyl ether gave respectively a yellow tetra-acetate and a yellow diacetate very similar to but allegedly distinct from the substances obtained by simple acylation. From these results KÖGL inferred that the phenolic groups produced by reduction of the quinonoid system were

resistant to acylation although he had no satisfactory explanation to offer for the remarkable colour change noted in passing from xylindein dimethyl ether to its diacetate. He also established the presence of two lactone groupings in xylindein; these he formulated as enol-lactones since he was able to prepare a *bis*-semicarbazone from the dimethyl ester of the corresponding acid (xylindeic acid). Zinc dust distillation of a derivative of xylindeic acid was reported to yield phenanthrene in good yield and, although no structural formula was advanced, it was suggested that xylindein might be a derivative of 2,7-phenanthraquinone; it is of some interest in this connection that LIEBERMANN, much earlier, had speculated⁸ on a relationship between xylindein and coerulignone (3,5,3',5'-tetramethoxydiphenquinone).

Our interest in natural green pigments of a non-porphyrin character led us to take up the study of xylindein afresh. At first we used material extracted from infected wood with chloroform or phenol, but later discarded this in favour of the more convenient method of culturing the fungus on a sterile medium of cellulose powder and malt extract. Although the fungus does not form fruiting bodies under these conditions it produces a green pigmented mycelium from which by extraction with phenol or chloroform, xylindein is obtained identical in ultra-violet and infra-red absorption with that from rotting wood. Analysis of xylindein gave values similar to those recorded by KÖGL but the formula allotted by him is only one of several which would fit with the analytical figures and indeed, as will be shown later, it became clear in the course of our work that the true formula of xylindein is $C_{32}H_{24}O_{10}$. By xylindein we mean the main component of the pigment as ordinarily isolated. There is some evidence, which will be mentioned later, that the pigment obtained especially from fungus-infected wood may contain small amounts of a closely related material almost certainly derived from the true xylindein. The study of xylindein proved to be of considerable complexity and although in attempting to review its course here it is not possible to adhere strictly to its chronological course this will be done as far as possible.

Preliminary studies showed that, as reported by KÖGL, xylindein is a hydroxyquinone containing two lactone groups which can be opened by treatment with strong alkali to give the tetrasodium salt of xylindeic acid. The infra-red spectrum of xylindein shows no hydroxyl absorption and the two strong carbonyl absorptions at 1720 and 1625 cm^{-1} can be assigned respectively to the

¹ F. J. SEAVER, *North American Cup Fungi*, New York 1951.

² C. H. PERSOON, *Synopsis Methodica Fungorum*, Göttingen 1801, p. 105, 663.

³ L. R. and C. TULASNE, *Selecta Fungorum Carpologia*, Paris 1865, translated W. B. GROVE, Oxford 1931, Vol. III, p. 178.

⁴ J. W. DÖBEREINER, *Schweiggers Journal* 9 (1813) 160.

⁵ L. BLEY, *Arch. der Pharmacie* 94 (1858) 129.

⁶ M. FORDOS, *C. R. Acad. Sci.* 57 (1863) 50.

⁷ M. A. ROMMIER, *ibid.* 66 (1868) 108.

⁸ C. LIEBERMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7 (1874) 1102.

⁹ G. M. BLACKBURN *et al.*, *Proc. Chem. Soc. London* 1962, 327.

¹⁰ F. KÖGL and G. VON TAEUFFENBACH, *Liebigs Ann. Chem.* 445 (1925) 170.

¹¹ F. KÖGL and H. ERXLEBEN, *ibid.* 484 (1930) 65.

lactone and quinone groupings. The shift of the latter peak to 1640 cm^{-1} in the purple dimethyl ether and to 1638 cm^{-1} in the purple diacetate, which can be prepared by mild acetylation of xylindein, indicate clearly that we are dealing in xylindein with an extended quinone containing two phenolic hydroxyls *peri* to the quinone carbonyls.¹² KÖGL's statements on the formation from xylindein of a yellow dimethyl ether diacetate and a tetra-acetyl derivative are correct, but the products obtained by him on reductive acetylation of the dimethyl ether and of xylindein are, in fact, identical with the above dimethyl ether diacetate and tetra-acetate. The fact that xylindein gives on vigorous acetylation a yellow tetra-acetate and that the purple dimethyl ether yields on similar treatment a yellow diacetate is due to these yellow compounds being derivatives of dihydro-xylindein (i.e. the corresponding quinol) which originates from an intermolecular redox process. Evidence for this is provided by the facts that whereas the yellow tetra-acetate is the sole product of reductive (catalytic or zinc dust) acetylation of xylindein it is accompanied in the product of direct acetylation of xylindein by an orange tetra-acetate derived from a dehydro-xylindein; the nature of this latter product will be discussed later. Also in accordance with this view both the dimethyl ether diacetate and the yellow tetra-acetate are devoid of quinone carbonyl absorption in the infra-red, showing only the lactone carbonyl (at 1713 and 1726 cm^{-1} respectively) and phenolic acetate carbonyl (at 1775 cm^{-1}). There is thus no evidence for any hydroxyl groups in xylindein other than the two situated *peri* to the quinone carbonyls.

As has already been mentioned xylindein contains two lactone groupings which on the evidence of chemical and especially of spectroscopic properties must, like the hydroxyl groups, be symmetrically located. Three main lines of evidence indicate that the carbonyl group in these groupings must be directly attached to the main chromophore adjacent to the quinone carbonyl or *peri*-hydroxyl groups in xylindein. Firstly the opening of the lactone rings in xylindein derivatives is accompanied by marked changes in light absorption in the $350\text{ m}\mu$ region; thus for example the peak at $350\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon$, 4.45) in xylindein changes to $337\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon$, 4.3) in the dimethyl ester of xylindeic acid. Secondly when the tetramethyl ether of dihydroxylindein (prepared by catalytic reduction of xylindein dimethyl ether and treatment of the product with diazomethane) is reduced with lithium aluminium hydride (i.e. conversion of 2-CO-O-C into $2\text{-CH}_2\text{OH} + 2\text{HOC-}$) and the product acetylated a tetramethyl ether tetra-acetate is obtained. This acetylated product shows a single acetate carbonyl absorption at 1727 cm^{-1} and hence the lactone groups of xylindein cannot involve phenolic hydroxyls. Moreover the n.m.r. spectrum of this substance also shows that it contains

4 aromatic methoxyls (6.3τ) 4 aliphatic acetates (7.95 and 8.05τ) and 4 protons (4.7τ) corresponding to the benzyl protons in benzyl acetate (5.15τ). Thirdly when the purple xylindein diacetate is reduced catalytically the yellow dihydro-xylindein diacetate shows carbonyl absorptions at 1770 cm^{-1} (acetate) and 1658 cm^{-1} with a broad weak hydroxyl band at 2680 cm^{-1} . Such absorption is characteristic of a carbonyl group hydrogen bonded with a hydroxyl in a chelate ring. Thus, for example, the carbonyl absorption of 8-hydroxy-6-methoxy-3-methyl-3,4-dihydro-*iso*-coumarin¹³ (I) at 1660 cm^{-1} moves to 1720 cm^{-1} on methylation of the 8-hydroxy group. Dihydroxylindein diacetate does not react with diazomethane but on acetylation it yields the tetra-acetate with carbonyl absorption at 1726 cm^{-1} .

This evidence clearly supports our contention that the lactone groups in xylindein are in the form of dihydro-*iso*-coumarin systems in which the carbonyl group is *peri* to one of the oxygens in the *peri*-hydroxyquinonoid system of the pigment i.e. that xylindein must incorporate the structural features shown in (II).

To complete the structural elucidation of xylindein it remains to determine the nuclear structure of the molecule and to account for the *n*-butyric acid which was obtained by KÖGL by alkali fusion and (accompanied by some propionic and acetic acid) by us on chromic acid oxidation of the pigment.

The occurrence of extraneous absorption in the $350\text{ m}\mu$ region associated with the lactone rings in xylindein prevented any useful comparison of the light absorption of its leuco-acetate or similar derivatives with that of possible chromophores. However the absorption spectrum of the yellow hexa-acetate of dimethyl dihydro-xylindeate (Fig. 1a) shows a remarkable similarity to that¹⁴ of *peri*-xanthenoxanthene¹⁵ (III) (Fig. 1b) and strongly suggests that it contains this nucleus. It will be recalled that KÖGL reported the production of phenanthrene on zinc dust distillation of xylindein derivatives; in view of our findings at this stage we carried out a zinc dust fusion on the yellow dihydro-xylindein tetra-acetate using the technique of CLAR.¹⁶ No phenanthrene was obtained but exhaustive purification of the product yielded a yellowish crystalline material m.p. $178\text{--}179^\circ$ with the typical light absorption (Fig. 1c) of a *peri*-xanthenoxanthene. Examination of this product by high-resolution mass spectrometry identified it as 1,7-di-*n*-pentyl *peri*-xanthenoxanthene (IV) or any isomer in which both pentyl groups are restricted to the 1, 5, 7 and 11 positions.¹⁷ In the light of the chemical evidence leading to the partial structure (II) we considered that only the 1,7-orientation (IV) need be considered. 1,7-di-*n*-pentyl-

¹³ E. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5036.

¹⁴ D. W. CAMERON, unpublished results.

¹⁵ R. PUMMERER and A. RIECHE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59 (1926) 2161.

¹⁶ E. CLAR, *ibid.* 72 (1939) 1645.

¹⁷ J. H. BEYNON, *Proceedings of Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, 1962.

¹² A. CALDERBANK *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1954, 1285.

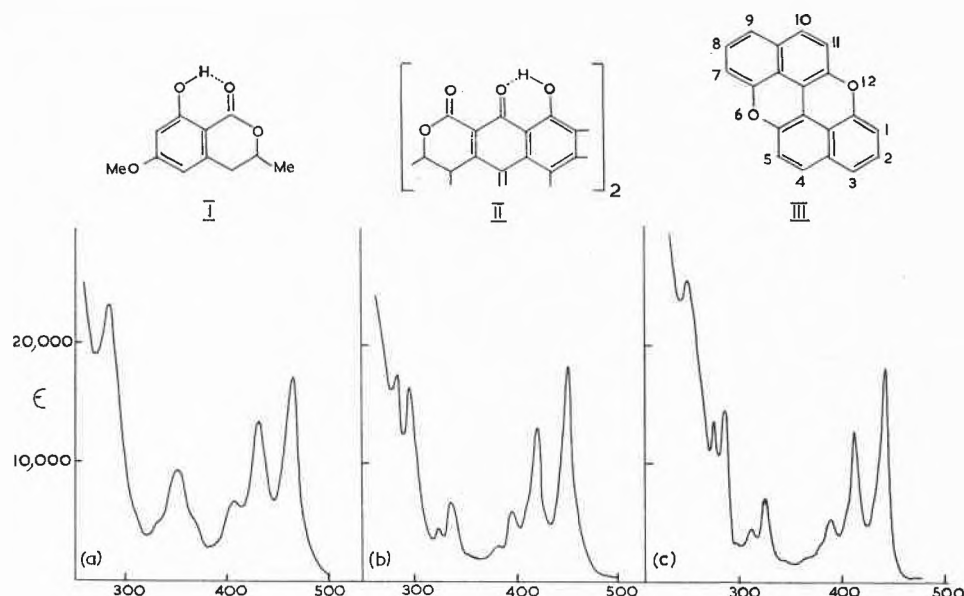
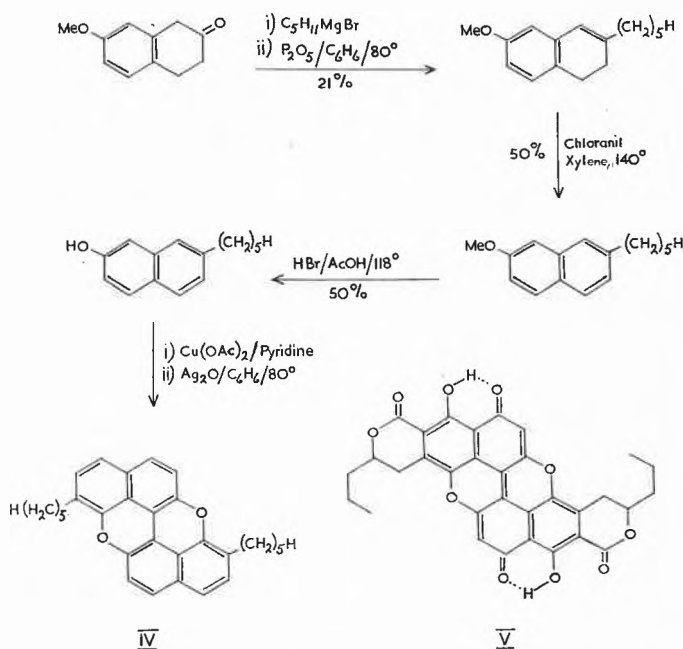


Fig. 1. Light absorption of (a) hexa-acetyldihydro-xylindein acid dimethyl ester, (b) *peri*-xanthenoxanthene (III), (c) product of zinc dust fusion of tetra-acetyldihydro-xylindein (IV)

perixanthenoxanthene was therefore synthesised and shown to be identical in every respect with the product obtained by zinc dust distillation; the synthetic route is outlined below.



The production of *n*-butyric acid from xylindein by alkali fusion or by oxidation indicates that the *n*-pentyl residues in (IV) are oxygenated at the 2-position in the original pigment. The summation of available evidence thus leads to the conclusion that xylindein is represented by structure (V).

Structure (V) accounts satisfactorily for all the observed chemical facts and corresponds to a molecular formula $C_{32}H_{24}O_{10}$ for xylindein rather than the $C_{34}H_{26}O_{11}$ suggested by KÖCL.¹¹ Despite the intractable nature of the pigment a mass spectrum of xylindein was obtained¹⁸ using a direct inlet system at 400°.

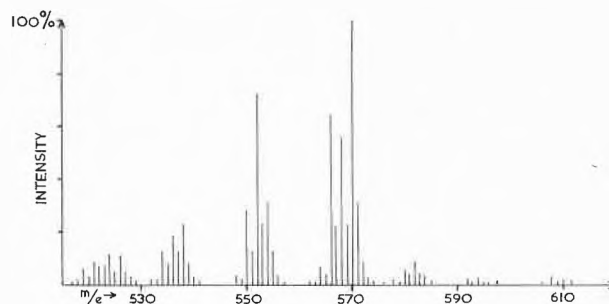
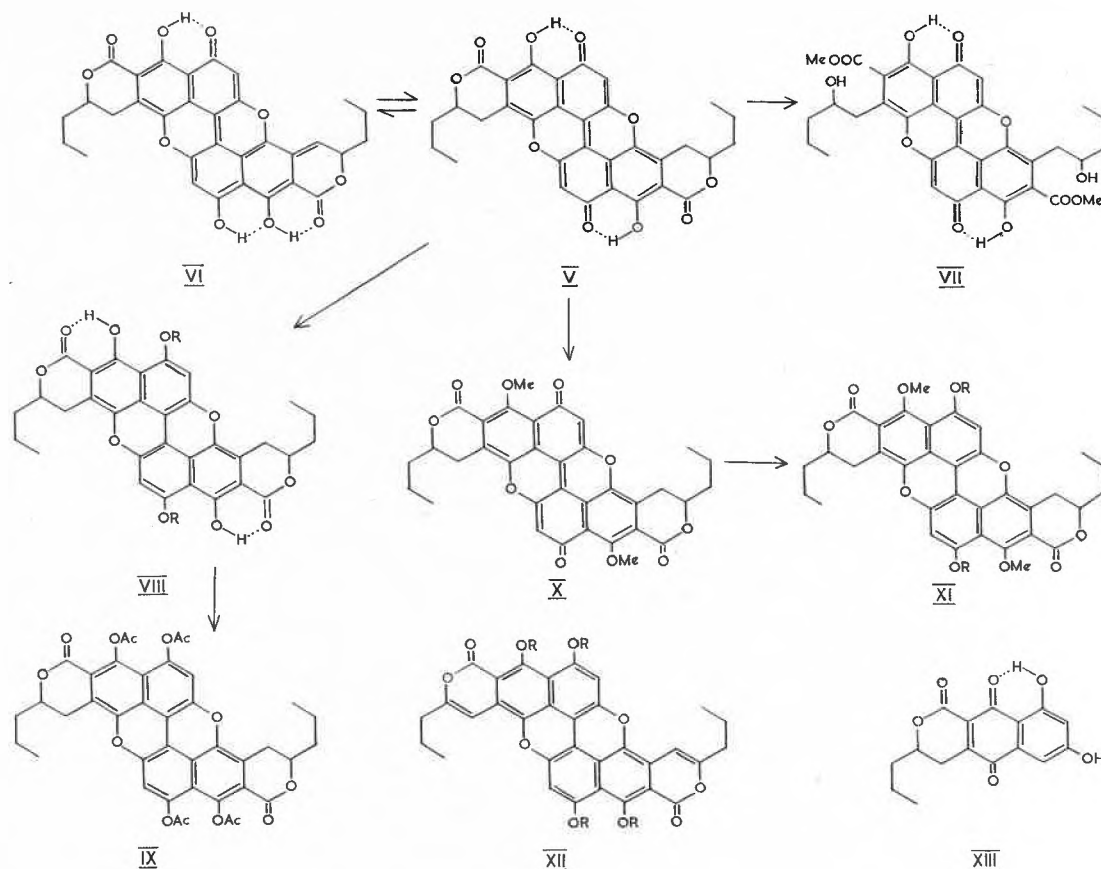


Fig. 2. Mass spectrum of xylindein

The spectrum observed (Fig. 2) varied with time due to decomposition in the crucible. In the high mass number region the most prominent group of peaks was that containing masses of 570, 568, 566 and 564. While at first the dominant peak is at 570 ($C_{32}H_{26}O_{10}$) the relative intensities change with time until the strongest peak is 566 ($C_{32}H_{22}O_{10}$). The suggested explanation is that at the high temperature of the source the quinone abstracts hydrogen intermolecularly so that the first observed species 570 is the quinol corresponding to xylindein. The dehydro- and *bis*-dehydro-xylindeins produced in this way would be expected to increase in amount with time

¹⁸ We are indebted to Dr. J. H. BEYNON for mass-spectrometric data.



relative to the 570 species. In the spectrum a few small peaks above 570 were observed; their origin is unknown but the suggestion that they may arise by methyl transfer¹⁹ is perhaps more attractive than the alternative that they are due to traces of higher homologues in natural xylindein.

It is now appropriate to discuss some of the complex aspects of xylindein chemistry in the light of structure (V) and to allot definite structures to some of its derivatives. Perhaps the most striking feature of xylindein is the «auto-reduction» it undergoes on vigorous acylation, when the quinone carbonyls are converted to acyloxy groups. This reduction could be achieved by direct hydrogen transfer between two molecules in form V or, perhaps more likely, *via* the tautomeric mono-enolised form VI. Several features of xylindein suggest strongly that the hydrogen atoms at the 3' and 4' positions in the lactone rings are involved in this type of behaviour. We have already mentioned that when xylindein is acetylated with sodium acetate—acetic anhydride it yields in addition to the yellow dihydro-tetra-acetate (IX) an orange tetra-acetate. Analysis of the latter gives values which do not with any certainty indicate a difference

from (IX) in molecular formula, but its ultra-violet absorption spectrum shows absorption at 470 m μ which does not occur in that of (IX). This suggests an extension of the chromophoric system such as would result from the introduction of one or two double bonds conjugated with the aromatic system as in (XII; R = Ac), which probably represents the orange tetra-acetate of the quinol corresponding to a *bis*-dehydroxylindein whose formation provides the hydrogen necessary for the production of (IX) from xylindein. Again, the mass spectrum of xylindein already discussed is indicative of intermolecular hydrogen-transfer to give a mixture of xylindein quinol (VIII; R = H) and other quinols containing 2 or 4 hydrogen atoms fewer.

The *bis*-dehydroxylindein quinol (XII; R = H) would contain two enol-lactone groupings as part of two *iso*-coumarin systems. In his work on xylindein KÖGL described¹¹ xylindein as containing two enol-lactone groups whereas according to structure (V) it contains two saturated lactone groups. This raises a point of considerable interest for in our experience xylindein as isolated from wood or from the mycelium of the cultured fungus is not always homogeneous, although (V) is undoubtedly the major component. Thus for example in one instance the crude dimethyl ester of xylindeic acid prepared from

¹⁹ Cf. G. BÜCHER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1893.

a crystalline sample of xylindein by KÖGL's method showed in the infra-red strong ester carbonyl absorption at 1730 cm^{-1} , strong hydroxyl absorption at 3400 cm^{-1} and a weak absorption at 1710 cm^{-1} corresponding to a ketonic carbonyl. Careful chromatographic purification showed that this material was a mixture of two components. One of these the true dimethyl ester of xylindeic acid (VII) was the major constituent and could be obtained in a pure state; its infra-red spectrum showed peaks at 1730 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} . The second which was present in smaller amount and which could not be wholly freed from the other had only weak hydroxyl absorption but strong absorption both at 1730 cm^{-1} (ester) and 1712 cm^{-1} (dialkyl ketone). In other words the xylindein used as starting material contained some of the quinone form of compound (XII; $R = H$) or of the related quinone containing one saturated and one unsaturated lactone group. Whether the dehydro-xylindein present in the extracted material is produced from xylindein during the extraction process, is produced together with xylindein by the fungus, or is formed from xylindein in wood or in the mycelium as result of an ageing process we do not as yet know although we think the third possibility is the most likely in view of the variable amount of dehydro-xylindein present in different samples.

The pigment studied by KÖGL was isolated from rotting wood and in the light of our experience would be expected to contain a certain amount of *bis*-dehydro-xylindein. That the major constituent was xylindein (V) would seem to follow from the fact the dimethyl ether diacetate and tetra-acetates he described were undoubtedly derived from (V). Nevertheless his starting material may well have contained sufficient of the *bis*-dehydro-xylindein (quinone corresponding to XII; $R = H$) to give, as a result of concentration in the intervening steps, an apparently reasonable yield of a *bis*-semicarbazone on treating his dimethyl xylindeate with semicarbazide, so causing him to conclude that xylindein contained two enol-lactone groupings.

Xylindein is correctly formulated as (V) in which both quinone carbonyls and phenolic hydroxyls are strongly hydrogen bonded. As in other cases of *peri*-hydroxyquinones attempts to ascribe one or other of the various possible tautomeric hydroxy-quinone formulae to it are meaningless. It is, however, possible on the available evidence to put forward structures for a number of xylindein derivatives. Dihydroxylindein dimethyl ether shows the expected infra-red absorption at 3340 and 1720 cm^{-1} and it reacts with diazomethane to give the

yellow tetramethyl ether (XI; $R = \text{Me}$). Thus as in xylindein itself the lactone carbonyls are not hydrogen-bonded, and it can therefore be allotted structure (XI; $R = H$), and xylindein dimethyl ether must have structure (X).

By contrast the purple xylindein diacetate is catalytically reduced to a yellow dihydro-xylindein diacetate in which the lactone carbonyl absorbs at 1658 cm^{-1} indicating that the lactone carbonyls are hydrogen-bonded and that the dihydro-diacetate has structure (VIII; $R = \text{Ac}$); similar catalytic reduction of xylindein itself gives a yellow dihydroxylindein (VIII; $R = H$) showing absorption at 1650 cm^{-1} . The dihydro-diacetate unlike the above dihydro-dimethyl ether does not react with diazomethane but vigorous acetylation yields the corresponding yellow tetra-acetate (IX). This evidence does not, of course, rigidly fix the structure of xylindein diacetate itself since it is at least conceivable that acetyl migration might occur during reduction to the dihydro-compound.

Xylindein (V) represents the first recorded case of a *peri*-xanthoxanthene derivative occurring in nature but we consider it likely that others may exist. Examination of structure (V) suggests that xylindein could arise by a dimerisation of the naphthaquinone derivative (XIII) together with a double dehydration to form the two ether linkages.

Although we have not yet synthesised xylindein itself, we have established that such reactions are realisable in the laboratory. Thus 5,7-dihydroxynaphthaquinones substituted in the 2 and 3 positions pass readily under mild conditions in the absence of air into *peri*-xanthoxanthenequinone derivatives of the xylindein type. Moreover, evidence as yet incomplete suggests that xylindein is hydrolytically cleaved in strong aqueous alkali to a naphthoquinone derivative which under acidic conditions reverts to a green pigment almost indistinguishable from xylindein. 5,7-Dihydroxynaphthaquinone²⁰ itself under similar conditions also gives a green insoluble product but this appears to be polymeric in character and may arise from an alternative oxidative process in a manner reminiscent of the production of Lokao (Chinese Green).

Our work on reactions of this nature, which seems *inter alia* to open a way to the production of a variety of green colouring matters, will be described in detail elsewhere.

²⁰ Sample provided by Prof. R. H. THOMSON.

Structures of Azoic Coupling Components and Azoic Dyes

By B.L. KAUL, R. SRINIVASAN and K. VENKATARAMAN

National Chemical Laboratory, Poona (India)

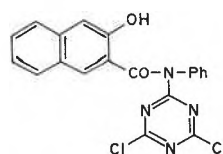
The trivial word "Naphthol" may be used for the phenol or enol (C.I. Azoic coupling component)¹ with which a diazotized primary aromatic amine (C.I. Azoic diazo component) is coupled to produce an insoluble azo dye (azoic dye) on the fibre. Colour Index lists over thirty manufacturers' names for the Naphthols, which are of two types: (a) for all shades other than yellow, derivatives of salicylanilide in which the position *para* to the hydroxyl group is blocked and coupling with the diazonium salt takes place in the second position adjacent to the hydroxyl group; and (b) for yellow shades, anilides of β -ketonic acids in which coupling takes place on the reactive methylene group. In the *Chemistry of Synthetic Dyes* (1952)² twenty-one Naphthols of type (a) are listed; they are all arylamides of one of the following acids: 3-hydroxy-2-naphthoic acid (I); 3-hydroxy-2-anthoic acid (II); 3-hydroxydibenzofuran-2-carboxylic acid (III); 2-hydroxycarbazole-3-carboxylic acid (IV); and 2-hydroxy- α -benzocarbazole-3-carboxylic acid (V). Colour Index mentions six additional Naphthols, redeemed from old patents, which are condensation products of (I) with *m*-chloroaniline, *p*-nitroaniline, 5-chloro-*o*-toluidine, *m*-xylidine, *o*-phenetidine, and *o*-toluidine. Naphthol AS-BI (C.I. 37566) is the *o*-aniside of 7-bromo-3-hydroxy-2-naphthoic acid. According to a FIAT report, the IG examined "a very large number of new Naphthols with different substituents in aryl nuclei, with only one being noted of interest." This Naphthol (Naphthol AS-BI) gave brighter shades than those from standard Naphthols with improved light fastness (about 1 point on the standard 8 scale); the shades from Blue BB, Blue RR and Violet B Bases were of special interest.³ The structures of ten Naphthols, more recently added to the commercial range, have not been disclosed in Colour Index.

The Action of Cyanuric Chloride, 2,4-Dinitrochlorobenzene and Picryl Chloride on *o*-Hydroxybenzanilides

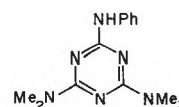
In connection with the synthesis of complex Naphthols, using the *s*-triazine ring for bridging coupling components, it was noticed that 3-hydroxy-2-naphthanilide (Naphthol AS) condensed with cyanuric chloride in presence of ethanolic sodium hydroxide. The reaction took place on the NH and not the OH group, the product

being constituted as (VI).⁴ Treatment of (VI) with 1% ethanolic sodium hydroxide at 50 to 55°C for 3 hours resulted in smooth hydrolysis to 3-hydroxy-2-naphthoic acid (I) in 87% yield. Mild alkaline hydrolysis of the analogue of (VI) from Naphthol AS-GR (C.I. 37585) gives a 70% yield of (II), which is difficult to isolate under the drastic conditions of hydrolysis necessary for the Naphthol itself.

Replacement of the chlorine atoms in (VI) by dimethylamino groups and hydrolysis of the product by 1% aqueous sodium hydroxide at 85 to 90°C yielded 3-hydroxy-2-naphthoic acid and (VII) which was easy to crystallize and identify. From Naphthol AS-LB, which can only be hydrolyzed under drastic conditions resulting in decarboxylation of the acid, the acid (IV) and the *p*-chloroaniline analogue of (VII) can be isolated in about 50% yield by mild hydrolysis.



VI



VII

The Sanger method for determining the amino acid sequence in a protein depends on the condensation of 2,4-dinitrofluorobenzene with free amino groups, leaving amide groups unaffected; but *o*-hydroxyarylamides react readily with 2,4-dinitrochlorobenzene (DNCB) in presence of a base to give the *N*-2,4-dinitrophenyl derivatives (for example VIII).⁵ The reaction appears to proceed by a direct displacement of the halogen by the amide nitrogen, involving intramolecular nucleophilic catalysis by the phenoxide O: but a Smiles rearrangement is not excluded. Like the cyanuric chloride derivatives the *N*-dinitrophenyl derivatives are readily hydrolyzed by alkali, but they are very stable to acid. One advantage of the dinitrophenyl derivatives in their use for determining the constitution of Naphthols is that the aromatic amine moiety is isolated as the brightly coloured dinitrophenylamine which crystallizes readily and is also suitable for thin layer or column chromatography on alumina. The structures of three recently introduced

¹ *Colour Index* (Society of Dyers and Colourists, 2nd ed.), 1956; *Colour Index Supplement*, 1963.

² K. VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York 1952.

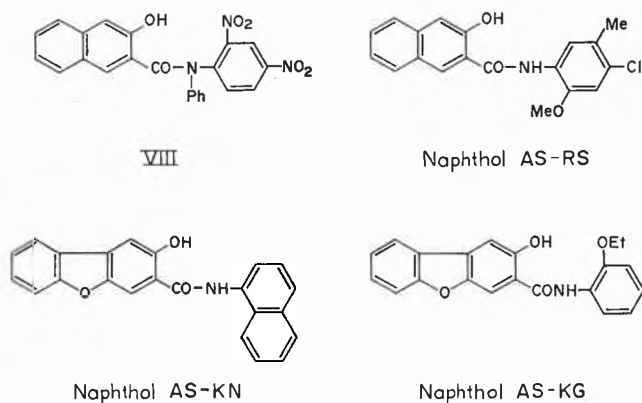
³ FIAT 1313, III, p. 154.

⁴ B.S. JOSHI, R. SRINIVASAN, R.V. TALAVDEKAR and K. VENKATARAMAN, *Tetrahedron* 11 (1960) 133.

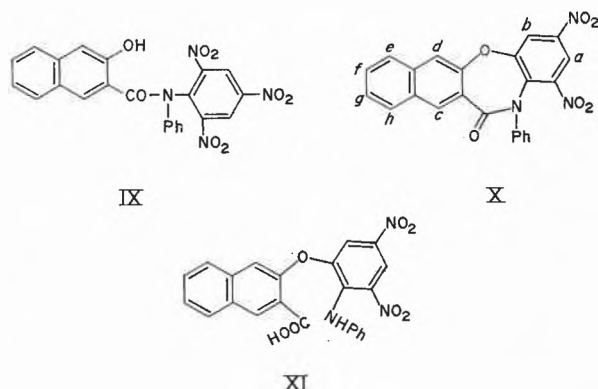
⁵ P.M. NAIR, R. SRINIVASAN and K. VENKATARAMAN, *Tetrahedron* 11 (1960) 140.

Naphthols, AS-RS (C.I. Azoic coupling component 28), AS-KN (C.I. Azoic coupling component 37), and AS-KG (C.I. Azoic coupling component 107) were thus determined.

Acid and alkaline methods of hydrolysis have been used for determining the constitution of the Naphthols, but none is completely satisfactory.⁶ The methods now described are of general value for determining the constitution of azoic coupling components.



Picryl chloride, as expected, reacts more readily than DNCB with Naphthol AS and with salicylanilide to give (IX) and the corresponding benzene analogue. In their behaviour towards alkali the trinitrophenyl derivatives are different from the dinitrophenyl derivatives. Instead of hydrolysis to the acid and the diphenylamine derivative, treatment of (IX) with 1% aqueous sodium hydroxide at 60 to 70 °C gave (X) and (XI) as a result of nucleophilic displacement of a nitro group and subsequent hydrolysis of (X). The NMR spectrum of (X) in dimethyl sulphoxide (DMSO) showed the following signals (chemical shifts on the τ scale): single proton doublets at 1.12 ($J=2.5$ cps) and at 1.5 ($J=2.5$ cps) assigned to H_a and H_b ; single proton singlets at 1.3 and 1.8 (H_c and H_d); sharp singlet at 2.59 integrating for 5 protons (N -phenyl protons); complex pattern between 1.8 and 2.5 accounting for protons e, f, g and h .



⁶ Ref. 2, p. 656.

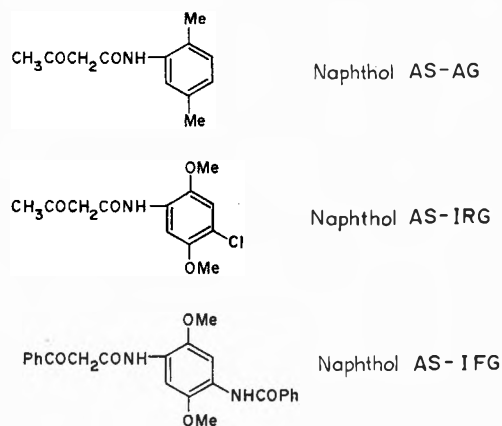
It was noticed incidentally that the picryl derivatives of arylaminesulphonic acids can be readily prepared and are useful for characterizing the reduction products of azo dyes.

Naphthol AS-SW

Naphthol AS-SW (C.I. 37565) is among the most important azoic coupling components, used in large quantities for dyeing cotton in scarlet, bordeaux and red shades. The usual method of making Naphthol AS-SW is the condensation of 3-hydroxy-2-naphthoic acid with β -naphthylamine in presence of phosphorus trichloride in an inert solvent. The amine is a potent carcinogen, the manufacture and handling of which have been banned in many countries. There are patent references⁷ to the preparation of Naphthol AS-SW by condensing 3-hydroxy-2-naphthoyl chloride with 2-naphthylamine-1-sulphonic acid and subsequent removal of the sulphonic group; but conflicting statements have been made concerning the technical feasibility of this process. On the basis of our work on the base-catalyzed nucleophilic reactivity of *o*-hydroxybenzamides we are attempting to find conditions under which a good yield of Naphthol AS-SW can be obtained by the interaction of 3-hydroxy-2-naphthamide with 2-bromonaphthalene or naphthalene substituted in the β -position by a more suitable leaving group.

The Action of DNCB, Picryl Chloride and Cyanuric Chloride on Acylacetanilides

Four Naphthols for yellow shades (AS-G, AS-LG, AS-L3G and AS-L4G) were known in 1952; they are arylamides of acetoacetic or terephthaloyl-bisacetic acid. Three additions (AS-AG, AS-IRG and AS-IFG; C.I. Nos. 37611, 37613 and 37614) have the indicated structures. Naphthol AS-FGGR (C.I. Azoic coupling component 108) is of special interest; it is a nickel phthalocyanine derivative which gives green shades in combination with specified diazonium salts.⁸

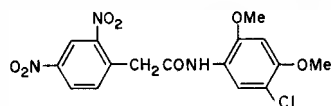


⁷ CIBA, B.P. 700,024; Imperial Chemical Industries Ltd., B.P. 728,758; G.P. 1,109,288.

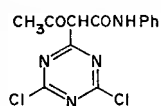
⁸ Cf. Imperial Chemical Industries Ltd., French Pat. 995,964; G. RÖSCH and K.H. GEHRINGER (to Farbenfabriken Bayer) U.S.P. 2,882,267; B.P. 858,070.

The action of DNCB on β -keto-esters was studied many years ago,⁹ and on β -diketones more recently.¹⁰ From ethyl acetoacetate and from acetylacetone both the mono and di-*C*-aryl derivatives could be isolated. The reaction of DNCB with acylacetanilides has now been studied. When a solution of acetoacetanilide was refluxed with DNCB in ethanolic potassium acetate, the main product was 2,4-dinitrophenylacetanilide, accompanied by a small amount of 2,4-dinitrodiphenylamine. The interaction of DNCB with Naphthol AS-LG in presence of methanolic sodium hydroxide gave (XII) in 84% yield, together with dimethyl terephthalate in 50% yield; but no terephthalic acid was isolated.

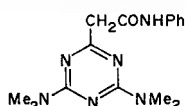
In its action on acetoacetanilide picryl chloride behaves differently from DNCB. The *O*-aryl ether, probably first formed, undergoes a nucleophilic displacement by the amide nitrogen, yielding 2,4,6-trinitrodiphenylamine as the major product, accompanied by a small amount of trinitrophenylacetanilide. Condensation of acylacetanilides with DNCB or picryl chloride provides a useful method for determining their structures. Those of Naphthol AS-AG and AS-IRG were thus determined before they were disclosed in Colour Index Supplement.



XII



XIII



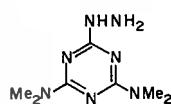
XIV

When a solution of acetoacetanilide in aqueous sodium hydroxide (molar proportion) was treated with cyanuric chloride at 0 to 5°C, the product was (XIII); treatment of (XIII) with dimethylamine and hydrolysis of the product with hot 1% aqueous sodium hydroxide led to (XIV).

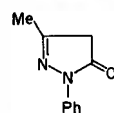
5-Pyrazolones and 4-Arylazo-5-pyrazolones

3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, a well-known dye intermediate, and its analogues have not been used so far as coupling components for yellow or orange azoic dyes, although water-soluble dyes of this type are largely used acid and acid-mordant dyes with excellent fastness properties. The reason probably is that in al-

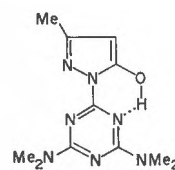
kaline solution they have very poor substantivity in comparison with the technically useful azoic coupling components. By the condensation of (XV)^{11,12} with ethyl acetoacetate in presence of ethanolic sodium hydroxide we have now prepared the 1-triazinyl pyrazolone (XVI). Arylhydrazines, in which the aryl group contains strong electron-withdrawing substituents, readily form hydrazones with ethyl acetoacetate, but the hydrazones resist cyclization to the pyrazolone.¹³ Cyclization of (XV) to (XVI) is facilitated by the presence of the dimethylamino groups which diminish the electron-withdrawing character of the heterocyclic nitrogen atoms. The pyrazolone (XVI) in alkaline solution has high substantivity for cellulose, and on coupling with appropriate diazonium salts yields pure yellow shades, several of which have excellent fastness to chlorine.



XV



XVII



XVI

The 5-pyrazolones have been regarded as equilibrium mixtures of keto-enol tautomers. From IR and NMR data it has been proved unequivocally that 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone has the structure (XVII).¹⁴ In the IR spectrum there is a strong CO band at 1710 cm⁻¹; in the NMR spectrum a two-proton singlet at 6.63 corresponds to the methylene group, the reactivity of which is shown by the rapid exchange of the two protons with D₂O.¹⁴ The IR spectrum of (XVI) in chloroform shows no absorption in the neighbourhood of 1710 cm⁻¹; an absorption band at 1615 cm⁻¹ is assignable to the C=N group, which appears at 1610 cm⁻¹ in (XVII). The NMR spectrum in CDCl₃ supports the hydrogen-bonded structure (XVI). In addition to the *C*-methyl group at 7.74 and the two dimethylamino groups at 6.88, there is a one-proton singlet at 4.6 (proton in the 4-position) and the hydroxyl appears at -3.43 (rapidly exchanging with D₂O), being therefore assignable to a chelated hydroxyl.

¹¹ D.S. BAPAT, Ph.D. Thesis, University of Bombay, 1960.

¹² For the preparation of the diethylamino homologue, described as a substance possessing valuable pharmacological properties, see CIBA, B.P. 825,072.

¹³ S.V. KHROMOV-BORISOV, *J. Gen. Chem. USSR* (English Trans.) 25 (1955) 123.

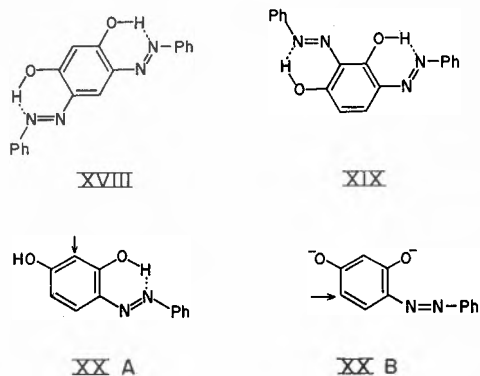
¹⁴ R. JONES, A. J. RYAN, S. STERNHELL and S. E. WRIGHT, *Tetrahedron* 19 (1963) 1497. See also P.E. GAGNON, J.L. BOIVIN and R.J. PAQUIN, *Can. J. Chem.* 31 (1953) 1025.

⁹ A. REISSERT and H. HELLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 37 (1904) 4364 and later papers.

¹⁰ S.S. JOSHI and I.R. GAMBHIR, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2222; *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1899.

*Chelation in Azophenols and Chromatographic
Adsorbability on Alumina*

Chelation plays an important part in the chromatographic adsorption of hydroxyazobenzenes on alumina.^{15, 16} Using thin layer technique, R_f values can be determined rapidly and provide useful data on the number and position of hydroxyl and azo groups. In chromatography water-insoluble azophenols behave differently from the water-soluble azo dyes examined by RUGGLI and JENSEN.¹⁷ In the water-soluble dyes containing sodium suphionate groups the azo groups are the determining factor. However, *p*-hydroxyazobenzene is more strongly adsorbed than 2,4-bisphenylazophenol. 4-Phenylazoresorcinol, 4,6-bisphenylazoresorcinol (XVIII), 2-phenylazoresorcinol and 2,6-bisphenylazoresorcinol (XIX) are adsorbed in the given order of decreasing strength of adsorption. The weaker adsorption of (XIX) is related to its stronger chelation in comparison with (XVIII). In the canonical structure (XIX) each of the chelate rings contains one C=C bond; but in (XVIII) one chelate ring cannot implicate a double bond of the benzene ring in either of the two Kekulé structures. The resonance stabilization of the chelate rings in (XIX) is therefore greater; and in (XVIII) the hydroxyl groups are partially free for hydrogen bonding with alumina, (XVIII) consequently being more strongly adsorbed than (XIX).

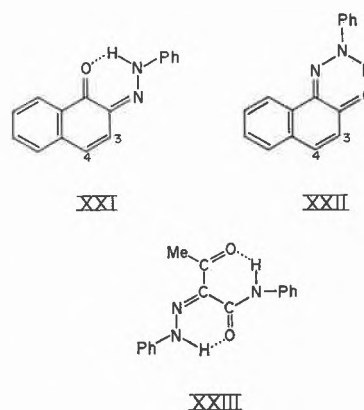


Coupling Behaviour of Resorcinol

When resorcinol is coupled with two molecules of diazotized aniline at pH 5 to 8, the main product is (XIX). It was suggested by us¹⁶ that the entry of the second azo group in the 2-position of 4-phenylazoresorcinol was the result of the chelation indicated in (XX A), "in which one of the Kekulé structures makes a larger contribution to the resonance of the benzene ring;

coupling then takes place at the end of the double bond attached to the hydroxylated carbon atom. Under strongly alkaline conditions the hydrogen bond is broken (XX B), and coupling takes place in the positions *ortho* and *para* to the two hydroxyl groups" with formation of (XVIII). We added that "bond fixation in ring structures has not found adequate support in experimental evidence or theoretical considerations and attempts are being made to explain such facts as the diazonium coupling of β -naphthol solely in the 1-position and 5-hydroxyindane mainly in the 6-position on other grounds, which do not postulate a static system involving the fixation of bonds and which take into account the relative stability of the activated complexes, the number of resonance structures in which the favoured position is activated, and the electron densities at the sites available for attack by a given reagent."

This problem has been re-examined by ZOLLINGER¹⁸ in the background of his important work on the kinetics of diazonium coupling. He has shown that the formation of (XVIII) is subject to general base catalysis and that at constant pH the ratio between (XVIII) and (XIX) can be varied by altering the basic components of the buffer solutions in which coupling is carried out. It has been claimed that these results make the explanation suggested by us quite untenable. We feel that this is an overstatement of the implications of the newer results. There was no suggestion in our paper that the formation of (XVIII) or (XIX) was solely pH-dependent. In acid solutions ZOLLINGER was able to obtain only a 11.7% yield of (XVIII), and only 25.4% of (XVIII) under the best of conditions employed by him below pH 8.18. The possibility of the predominant formation of (XVIII) in acidic or nearly neutral solutions has not so far been realized, and until this is done, it is difficult to see why one has to accept general base catalysis as the sole factor determining the orientation of the second diazo substituent and how rationalizations of the type suggested by us earlier can be ruled out completely.



¹⁵ T. S. GORE, T. B. PANSE and K. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* 29 A (1949) 289.

¹⁶ T. S. GORE and K. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* 34 A (1951) 368.

¹⁷ P. RUGGLI and P. JENSEN, *Helv. Chim. Acta* 18 (1935) 624, 19 (1936) 64.

¹⁸ H. F. HODSON, O. A. STAMM and H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1816.

ZOLLINGER's results are summarized in two tables. According to Table 1 (composition of reaction products of resorcinol coupling) 83.6 to 88.3% of (XIX) was obtained when the pH was varied between 5.49 and 7.01; when the pH was increased to 9.72, 11.66 and 12.46, the 4,6-isomer (XVIII) was obtained in yields of 85, 90 and about 100% respectively; at a pH of 8.10 (XVIII) and (XIX) were obtained in yields of 24.9 and 70.5%. According to Table 2 (influence of buffer composition on the proportion of disazo isomers in resorcinol coupling) the pH was varied from 6.97 to 8.18 and the yields of (XIX) varied from 67.5 to 93.5%; however in the two experiments in which substantial amounts (21.0 and 25.4%) of the 4,6-isomer (XVIII) were obtained, triethanolamine and pyridine were used in the buffer mixtures. There is no evidence to show that these two bases have no effect on the intramolecular hydrogen bond in 4-phenylazoresorcinol (XXA). It also seems to us that the behaviour of *m*-phenylenediamine, demonstrated only by paper chromatography,¹⁹ is not relevant to the discussion concerning resorcinol, because of the differences in the conditions of coupling of amines and phenols with diazonium salts and in the strengths of the hydrogen bonds of azo groups with amino and hydroxyl groups.

Azophenol-quinonehydrazone Tautomerism

The existence of tautomerism in azophenols has been recognized since 1884 when ZINCKE showed that the product of the action of phenylhydrazine on 1,4-naphthoquinone is identical with 4-phenylazo-1-naphthol obtained by coupling α -naphthol with diazotized aniline. There is now an extensive literature on azophenol-quinonehydrazone tautomerism, which has so far been followed mainly by studying UV and IR spectra in addition to chemical properties.²⁰⁻²² UV and IR data broadly led to the conclusions that *o*- and *p*-hydroxyazobenzene are essentially azophenols, 2- and 4-phenylazo-1-naphthol and 1-phenylazo-2-naphthol are equilibrium mixtures of the tautomers in which the hydrazone form is more favoured, and 1-phenylazo-2-anthrol and 4-phenylazo-1-anthrol are almost entirely in the hydrazone form. The equilibrium depends on substituents in the diazonium component, electron-withdrawing groups favouring the hydrazone form, and on the solvent. 1-Phenylazo-2-naphthol and 2-phenylazo-1-naphthol can possess chelate structures in both the azophenol and quinonehydrazone forms. A further complication arises in 1-phenylazo-2-hydroxy-3-naphthanilide because of the presence of the amide group. The IR spectra of Naphthol AS and its analogues were determined by

HOYER²³ in the 5000 to 2500 cm^{-1} region using molten hexachlorobenzene (230°) as solvent; the presence of a strong intramolecular hydrogen bond was shown by broad absorption between 3370 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} . We have examined the IR spectrum of Naphthol AS in *s*-tetrachloroethane, which shows a bonded carbonyl at 1655 cm^{-1} and NH at 3440 cm^{-1} . Benzanilide in the same solvent shows CO absorption at 1670 cm^{-1} (broad because of intermolecular bonding) and NH at 3435 cm^{-1} .

We are examining the NMR spectra of a series of azophenols, including derivatives of Naphthol AS, and of azoic dyes derived from acylacetanilides, which will be reported in detail in the *Indian Journal of Chemistry*; but some of the results may be briefly mentioned here. The NMR spectrum of 2-phenylazo-*p*-cresol (in CCl_4) shows the hydroxyl group at -2.25 and the aromatic protons in the 5- and 6-positions at 2.98 (quartet) and 3.22 (doublet, $J = 9$ cps), supporting the hydrogen-bonded azophenol structure. 4-Phenylazoresorcinol (in DMSO) also has the hydrogen-bonded azophenol structure (XXA), the chelated hydroxyl appearing at -2.77 and the unchelated hydroxyl at -0.68 . 2,4-Bisphenylazoresorcinol (XIX) (in CDCl_3) shows strongly chelated protons at -6.62 and -5.68 . The large paramagnetic shifts of the chelated protons in (XIX) indicate much stronger chelation in comparison with (XXA) and (XVIII), as well as the possibility of the existence of (XIX) in the quinonehydrazone form. In the 4,6-isomer (XVIII) (in CDCl_3) the two hydroxyls appear as a sharp signal at -4.03 . Attention should also be drawn to the observation of GORE *et al.*¹⁵ that in the ultraviolet-visible region (XIX) has a high-intensity band at about 415 $\text{m}\mu$, and (XVIII) has a high-intensity band at about 340 $\text{m}\mu$, together with a relatively low-intensity band at about 415 $\text{m}\mu$ (solvent cellosolve). The spectra of 2-phenylazo-1-naphthol and 1-phenylazo-2-naphthol (both in CCl_4) show a strongly chelated proton at -5.85 and -5.90 respectively, supporting the hydrazone structures (XXI) and (XXII); these are further confirmed by doublets at 3.2 and 1.75 in (XXI) and at 3.2 and 1.47 in (XXII), corresponding to the protons in positions 3 and 4. 1-Phenylazo-2-hydroxy-3-naphthanilide (in *s*-tetrachloroethane) shows a strongly chelated proton at -6.8 and the amide proton at -1.6 , indicating a quinonehydrazone structure in which the sandwiched carbonyl is bonded with both the NH protons.

Acetoacetanilide Derivatives

The IR spectrum of acetoacetanilide now examined in chloroform shows that it exists almost entirely in the keto-anilide form (bands at 1710 and 1675 cm^{-1} in the 1600 to 1750 cm^{-1} region); a sharp band at 3435 cm^{-1} and a broad band at 3320 cm^{-1} correspond to NH in the free and bonded forms. The IR spectra of Naphthol

¹⁹ F. MUZIK and Z. J. ALLAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 388, 20 (1955) 623, 23 (1958) 1927.

²⁰ Ref. 2, p. 442.

²¹ H. ZOLLINGER, *Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds* (translated by H. E. NURSTEN), Interscience, New York 1961.

²² K. J. MORGAN, *J. Chem. Soc.* 1961, 2151.

²³ H. HOYER, *Kolloid-Z.* 133 (1953) 7.

AS-IRG, Naphthol AS-AG and *N*-methyl acetoacetanilide were all similar, showing two carbonyl bands and no absorption corresponding to enol forms. The NMR spectrum of acetoacetanilide²⁴ shows that acetoacetanilide exists almost entirely in the keto form. The NMR

²⁴ NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1964.

spectrum in CDCl₃ of the dye obtained from diazotized aniline and acetoacetanilide, determined by us, shows signals at -4.63 and -1.47 , indicating that the probable structure is (XXIII).

We are indebted to Dr. P. M. NAIR, Dr. C. I. JOSE and Dr. A. V. RAMA RAO for the IR and NMR spectra and for fruitful discussions.

Action des diazoïques sur certains composés anilino-vinyliques hétérocycliques

Par PIERRE LOCHON et HENRI WAHL

Université de Nancy et Conservatoire des Arts et Métiers, Paris

L'un de nous a déjà signalé sommairement¹ que l'action des sels de diazonium sur certains composés acétanilido-vinyliques hétérocycliques ($X = S, Se$) conduit facilement à des aldéhydes substitués par un reste azoïque conformément au schéma général suivant (Fig. 1) :

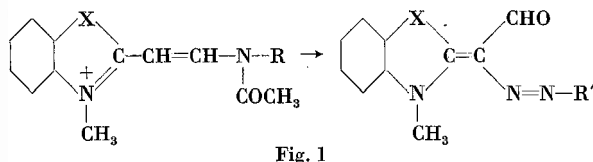


Fig. 1

Il a paru intéressant d'examiner si cette réaction avait un caractère général selon la nature de l'hétéroatome X ,

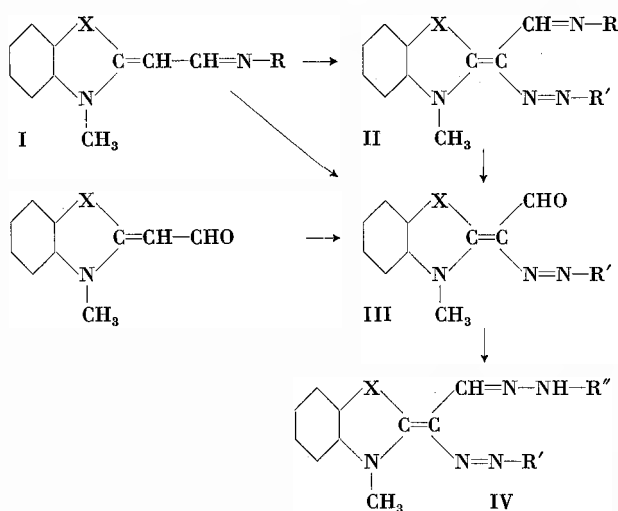
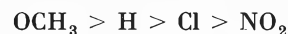


Fig. 2

d'une part et, d'autre part, selon la nature des substituants introduits dans le reste anilino ou dans la molécule de diazoïque.

A la place des composés acétanilido-vinyliques utilisés dans les essais préliminaires déjà décrits, nous avons employé les composés anilino-vinyliques eux-mêmes (Fig. 2) dont la préparation a pu être améliorée et fait l'objet d'une autre publication². On a constaté ainsi que les dérivés anilino-vinyliques du benzothiazole et du benzosélénazole réagissent très facilement avec les diazoïques, particulièrement en milieu pyridique dès que le pH est assez élevé. Comme on pouvait s'y attendre, les diazoïques substitués par des groupes nucléophiles [OCH_3 , OH , $N(CH_3)_2$] ne réagissent pas, même en élevant le pH grâce à l'emploi d'agents alcalins (NH_3 , phosphate trisodique, etc...). De même, l'introduction de substituant électronégatif dans le reste anilino-vinylique diminue la facilité de la réaction et parfois l'empêche totalement. Dans le cas des autres hétérocycles [$X = O$, $N(CH_3)$, $C(CH_3)_2$], nous n'avons observé aucune réaction sauf dans le cas du benzoxazole ($X = O$), où s'il s'en manifeste une, elle ne paraît pas se dérouler normalement et nous n'avons pu isoler aucun produit défini.

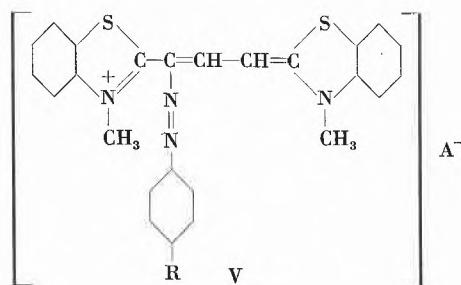
Le produit primaire II de la réaction de copulation, la β aryl imino α aryl azo-éthylidène *N* méthyl-benzothiazoline se forme d'une façon quantitative mais il présente une sensibilité considérable à l'hydrolyse, ce qui contraste singulièrement avec la stabilité des dérivés anilino-vinyliques de départ. Il en résulte que la purification de ces colorants exige certaines précautions notamment l'emploi de solvants neutres et non hydroxylés. La stabilité de ces produits dépend de la nature du substituant introduit dans le reste anile et on peut classer les substituants dans l'ordre de stabilité croissant :



Les dérivés p . nitrés sont trop instables pour pouvoir être purifiés.

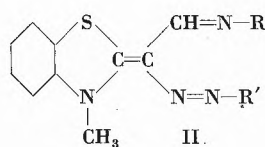
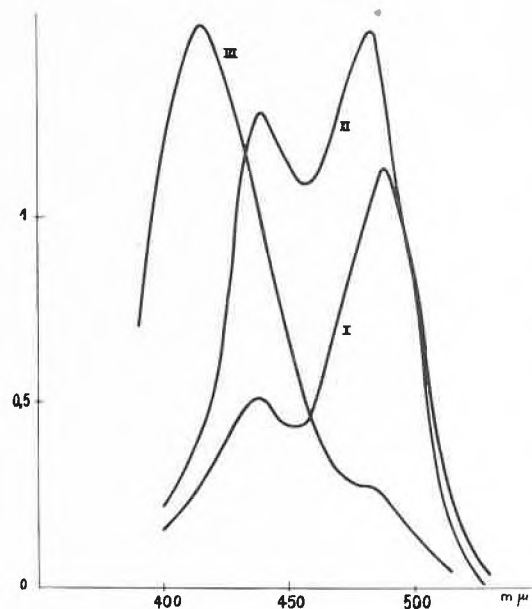
¹ H. WAHL et LE BRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 587, 1954, 1277. H. WAHL et PIERROT, *C. R. Acad. Sci.* 239 (1954) 1949. H. WAHL et GAULT, *C. R. Acad. Sci.* 240 (1955) 983, 251 (1960) 1523. H. WAHL, *Chimia* 15 (1961) 126; *C. R. Acad. Sci.* 250 (1960) 2908.
² P. LOCHON, *Bull. Soc. Chim. France* 1965, 393.

Courbes d'absorption



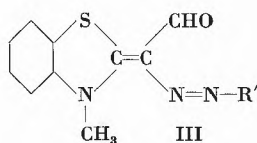
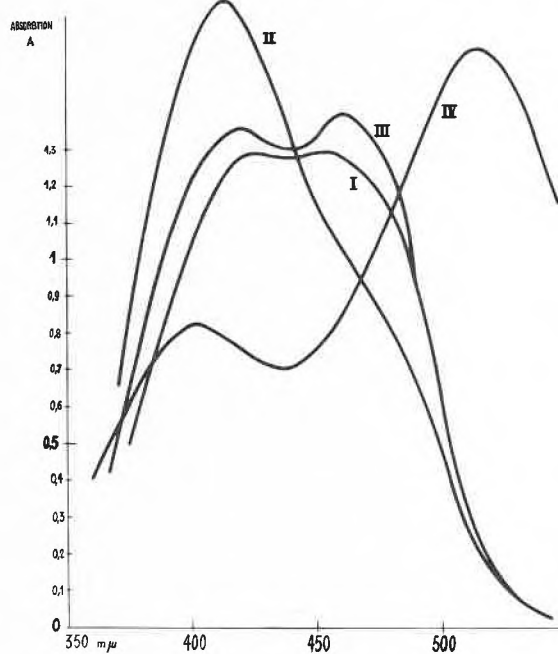
- I: R = Cl Solvants
 II: R = NO₂ Alcool
 III: R = NO₂ Ac. acétique

c: M/25 000



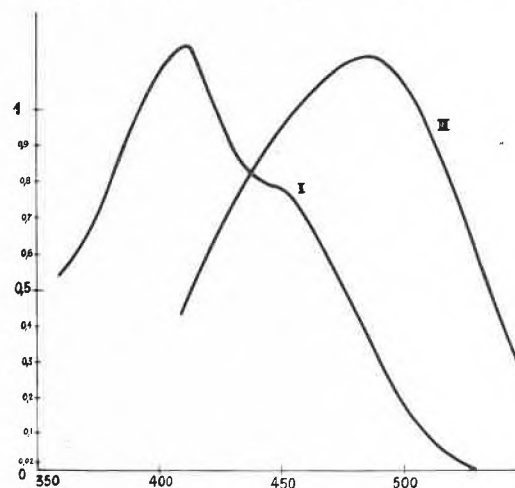
- I: R = OCH₃ R' = OCH₃ Solvants
 II: R = Cl R' = H Pyridine
 III: R = H R' = Cl Benzène
 IV: R = H R' = NO₂ Benzène

c: M/25 000



- I: R' = OCH₃ Solvants
 II: R' = NO₂ Pyridine

c: M/25 000



La même hydrolyse s'effectue également très rapidement par chauffage en milieu acide (2%) ou dans la pyridine aqueuse. On obtient alors, d'une façon quantitative, des colorants aldéhydiques ou [(formyl)-(arylazo) méthylène] *N*-méthyl benzothiazoline (III) dont le groupe carbonyle est mis en évidence par la formation de bases de Schiff ou d'hydrazones.

Ces mêmes colorants aldéhydiques s'obtiennent par une voie inverse qui confirme leur structure et qui consiste à faire copuler des diazoïques sur la formyl-éthylène-2-*N*-méthyl benzothiazoline. L'identité des produits correspondant aux deux modes de synthèse a été contrôlée par la comparaison des points de fusion, des spectres d'absorption ou des dérivés caractéristiques.

Spectres d'absorption

1. Colorants primaires (II)

L'étude spectrale des solutions dans le benzène ou la pyridine montre la présence de deux bandes d'absorption qui parfois, se réunissent pour donner une bande unique avec un fort épaulement. L'une de ces bandes peut être attribuée à la chaîne anilino-vinyle, l'autre au reste azoïque. Cette dernière est particulièrement importante lorsque le diazoïque utilisé contient un groupe NO₂.

2. Colorants aldéhydiques

Ces colorants donnent une bande d'absorption unique, avec parfois, un léger épaulement qui est sans doute la contribution de la chaîne formylméthylène 2.

Le maximum est fortement déplacé vers le rouge en milieu acide, en même temps que l'épaulement disparaît.

Dérivés des colorants aldéhydiques (III)

Le groupe aldéhyde réagit assez facilement avec le groupe NH₂ des amines ou des arylhydrazines permettant la synthèse de base de Schiff identiques à celles obtenues directement ou d'arylhydrazones.

Ces dernières ont été obtenues sous deux formes isomères :

Préparées en milieu alcool éthylique, elles se présentent en cristaux rouges ou verts, peu solubles, avec bande d'absorption dans le rouge.

Si on les chauffe dans le *n* butanol bouillant ou si on effectue leur préparation dans ce solvant, on obtient des composés à peine jaunes, absorbant à la limite de l'U. V. L'analyse élémentaire leur attribue la même composition et on peut penser qu'il s'agit de deux formes stéréoisomères du type de l'azobenzène. La transformation de la forme jaune en la forme rouge n'a pu être réalisée.

Les hydrazones forment avec les métaux, des sels complexes peu solubles, difficiles à isoler à l'état pur, dont la formule correspond à un atome de métal pour deux molécules d'hydrazones.

D'autre part, le groupe aldéhyde entre facilement en réaction avec les groupes CH₂ réactifs et nous avons préparé un certain nombre de dérivés par condensation avec des sels d'onium à méthyle réactif, ce qui donne des arylazo cyanines analogues à celles que TREIBS et ZIMMER-GALLER³ ont obtenues par copulation directe sur des triméthines cyanines (V).

En milieu alcalin ou neutre, ces azo-cyanines présentent dans le visible une bande d'absorption très aigue qui est très semblable, par sa forme et sa position, à la bande des triméthine-cyanines. Il s'y ajoute une bande large mais moins intense correspondant à la chaîne azoïque. En abaissant le pH, on inverse l'importance relative de ces bandes : la bande «cyanine» diminue d'importance puis disparaît alors que le maximum de la bande azoïque augmente. En présence d'une quantité suffisante d'acide, la coloration rouge disparaît pour faire place à une nuance jaune, avec maximum vers le début du spectre visible. Ce virage est très net et permet le titrage d'une solution par HCl, par exemple. Le domaine du virage dépend des substituants du reste azoïque : lorsqu'on a introduit un groupe NO₂, l'acide acétique suffit à le provoquer.

La disparition de la bande de la cyanine est tout-à-fait analogue à ce qui se passe avec les cyanines elles-mêmes par destruction de la conjugaison. La coloration jaune finale est probablement due à la fixation d'un second proton favorisant la structure «hydrazone» du reste azoïque.

³ TREIBS et ZIMMER-GALLER, *Liebigs Ann. Chem.* 627 (1959) 166.

Partie expérimentale

Préparation des colorants primaires (II)

Le dérivé anilino-vinyle (sel ou anhydrobase) est dissous ou seulement dispersé dans un mélange de pyridine (3 p.) et d'eau (1 p.). On ajoute, en agitant, la solution diazoïque tamponnée à l'aide d'acétate de sodium vers 5 à 6°C. La masse s'épaissit rapidement. Après repos d'une heure, le précipité est essoré, lavé à l'eau et à l'alcool. Les dérivés de l'anisidine sont recristallisés dans la pyridine aqueuse à 80°, les autres sont extraits par le benzène bouillant en présence de petites quantités d'ammoniaque pour libérer la base du sel éventuellement présent. Par refroidissement ou par addition de cyclohexane, le colorant cristallise. Les rendements, après quatre cristallisations vont de 90 à 55% de la théorie.

I. Dérivés du benzothiazole

R'	Solvant de cristallisation Apparence	P _F	λ_{max} log (ϵ)	Formule brute et masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
H	Benzène: Aiguilles orangées	186 °C	Benzène 417 m μ	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ S 370	C = 71,4 H = 4,8 N = 15,1	71,9 4,3 14,9
H	Pyridine: Paillettes jaunes		4,52			
H	Benzène: Aiguilles orangées	167 °C	Benzène 420–448 m μ	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ OS 400	C = 69,0 H = 5,0 N = 14,0	69,0 4,7 13,9
OCH ₃			4,55–4,55			
H	Benzène: Aiguilles mordorées	202 °C	Benzène 423–460 m μ	C ₂₂ H ₁₇ N ₄ ClS 404,5	C = 65,2 H = 4,2 N = 13,8	65,1 4,1 13,8
Cl			4,53–4,54			
H	Lavages par benzène alcool à froid	215 °C	Benzène 402–415 m μ	C ₂₂ H ₁₇ N ₄ O ₂ S 415	C = 63,5 H = 4,1 N = 16,8	61,3 3,9 16,6
NO ₂	Pyridine à 80 °	180 °C	Benzène 422 m μ	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ OS 400	C = 69,0 H = 5,0 N = 14,0	69,0 4,9 14,0
OCH ₃			4,54			
H	Aiguilles jaunes					
OCH ₃	Pyridine: paillettes jaunes	184 °C	Benzène 424–452 m μ	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂ S 430	C = 66,9 H = 5,1 N = 13,0	67,5 4,6 13,1
OCH ₃			4,55–4,54			
OCH ₃	Lavage à la Pyridine froide: plaquettes rouges	202 °C	Benzène 420–467 m μ	C ₂₃ H ₁₉ N ₄ OSCl 434,5	C = 63,5 H = 4,3 N = 12,8 Cl = 8,1	63,3 4,3 12,9 7,9
Cl			4,52–4,52			
OCH ₃	Benzène: plaquettes jaunes	168 °C	Benzène 415 m μ	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ OS 414	C = 69,5 H = 5,3 N = 13,5	68,4 5,2 13,5
CH ₃			4,59			
Cl	Benzène: aiguilles jaunes	166 °C	Benzène 421 m μ	C ₂₂ H ₁₇ N ₄ SCl 404,5	C = 65,2 H = 4,2 N = 13,8	65,8 3,9 13,9
H			4,61			
Cl	Benzène: aiguilles orangées	184 °C	Benzène 426–443 m μ	C ₂₃ H ₁₉ N ₄ ClOS 434,5	C = 63,5 H = 4,3 N = 12,8 Cl = 8,1	63,0 4,0 12,7 8,0
OCH ₃			4,60–4,60			
Cl	Benzène: aiguilles orangées	208 °C	Benzène 418 m μ	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ S 439	C = 60,1 H = 3,6 N = 12,7 Cl = 16,1	59,9 3,6 12,6 16,0
Cl			4,57			

II. Dérivés du benzosélénazole

Cl	Benzène: aiguilles jaunes	174 °	Benzène 422 m μ	C ₂₂ H ₁₇ N ₄ ClSe 451,5	C = 58,5 H = 3,7 N = 12,4	58,7 3,5 12,3
H						
Cl	Pyridine: aiguilles rouges	218 °C	Benzène 424 m μ	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ Se 486	C = 54,3 H = 3,2 N = 11,5	54,0 3,2 11,5
Cl			4,55			
Cl	Benzène: aiguilles orangées	149 °C	Benzène 425–440 m μ	C ₂₃ H ₁₉ N ₄ OCISe 481,5	C = 57,3 H = 3,9 N = 11,6 Cl = 7,3	56,7 4,0 11,5 7,3
OCH ₃			4,54–4,55			
Cl	Pyridine: plaquettes bleues	286 °C (déc.)	Benzène 412–513 m μ	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ ClSe 496,5	C = 53,1 H = 3,2 N = 14,1	52,7 2,0 14,2
NO ₂			4,41–4,64			
OCH ₃	Benzène	208 °C (déc.)	Benzène 425–466 m μ	C ₂₃ H ₁₉ N ₄ OCISe 481,5	C = 57,4 H = 3,9 N = 11,6	57,7 3,3 11,5
Cl			4,45–4,44			
H	Benzène	187 °C	Benzène 433–457 m μ	C ₂₂ H ₁₇ N ₄ ClSe 451,5	C = 58,5 H = 3,7 N = 12,4 Cl = 7,8	57,9 3,5 12,5 7,8
Cl						

Colorants azoïques aldéhydiques

I. Dérivés du méthylbenzothiazole

La copulation se fait de la même façon que pour les dérivés intermédiaires. La masse compacte obtenue après réaction est cristallisée dans la pyridine aqueuse bouillante additionnée de NH_4OH .

Substituant R	Solvant de cristallisation Formes et couleurs	P_F	λ_{max} log (ϵ)	Formule brute masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
R = H	Pyridine: aiguilles jaunes	200 °C	Benzène 407 m μ 4,45	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ 295	C = 65,1 H = 4,4 N = 14,2	65,5 4,2 14,3
R = OCH_3	Pyridine: aiguilles jaunes	195 °C	Benzène 410 m μ 4,48	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ 325	C = 62,7 H = 4,6 N = 12,9	62,3 4,4 13,0
R = Cl	Pyridine: paillettes rouges	228 °C	Benzène 413 m μ 4,46	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ClOS}$ 339,5	C = 58,2 Cl = 10,7 H = 3,6 N = 12,7	58,0 10,5 3,7 12,9
R = COOH	Pyridine	264 °C	Benzène 473 m μ 4,33	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ 339	C = 60,1 H = 3,8 N = 12,3	59,69 3,7 12,0
R = NO_2	Pyridine: aiguilles bleu acier	277 °C	Benzène 472 m μ 4,40	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ 340	C = 56,47 H = 3,53 N = 16,47	57,44 3,09 16,75
R = CH_3	Pyridine: paillettes jaunes	221 °C	Benzène 408 m μ 4,50	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$ 309	C = 66,0 H = 4,86 N = 13,59	65,96 4,87 13,60
II. Dérivés du méthylbenzosélénazole						
R = H	Pyridine: paillettes jaunes	208 °C	Benzène 407 m μ 4,40	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OSe}$ 342	C = 55,8 H = 3,8 N = 12,3	55,8 3,7 12,4
R = OCH_3	Pyridine: paillettes jaunes	171 °C	Benzène 410-447 m μ 4,13-4,25	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Se}$ 372	C = 54,8 H = 4,0 N = 11,3	54,6 3,9 11,3
R = NO_2	Pyridine bouillante Aiguilles bleu acier	277 °C	Benzène 474 m μ 4,38	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{Se}$ 387	C = 49,6 H = 3,1 N = 14,47	50,0 3,3 14,4

Phénylhydrazones substituées dérivées des colorants aldéhydiques

Méthode générale

- I. *Forme colorée*: Le colorant en suspension dans l'alcool est mis au bain-marie et additionné de quelques gouttes d'acide acétique. On ajoute la phénylhydrazine en quantité équivalente et laisse réagir 30 min. Il y a d'abord dissolution puis précipitation en masse de la phénylhydrazone. Le précipité est essoré et lavé à l'alcool. Récrystallisation dans l'alcool ou la pyridine avec quelques gouttes d'ammoniaque.
- II. L'isomère, peu coloré, est préparé de la même façon, mais dans le *n* butanol et sous l'action de l'acide acétique. Il est alors nécessaire de faire bouillir pendant 3 ou 4 h.

Substituants R'' R	Phénylhydrazine employée Solvant de cristallisation Forme	P_F	λ_{max} log (ϵ)	Formule brute et masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
I) R'' = Cl	Chlorhydrate de Parachlorphénylhydrazine Pyridine Aiguilles brunes	202 °C (déc.)	Alcool 375-483 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{S}$ 454	C = 58,1 H = 3,7 N = 15,4 Cl = 15,6	57,5 3,9 15,2 15,0
II) Isomère	Aiguilles jaunes du <i>n</i> butanol	168 °C	Alcool 343 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{S}$ 454	C = 58,1 H = 3,7 N = 15,4 Cl = 15,6	58,2 3,4 15,6 15,5
I) R'' = NO_2	Paranitrophénylhydrazine	271 °C	Alcool 480-390 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_2\text{ClS}$ 464,5	C = 56,8 H = 3,6 N = 18,0 Cl = 7,6	56,5 3,4 18,1 7,7
R = Cl	Paillettes vertes	(déc.)				
II) Isomère	Cristaux brun-jaune	196 °C	Alcool 346 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_2\text{ClS}$ 464,5	C = 56,8 H = 3,6 N = 18,0 Cl = 7,6	56,5 3,4 17,9 7,7

Préparation du formylméthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline

Elle dérive du brevet EP 466 268 (1938). On chauffe à reflux 4,25 g (1/100 mole) de méthylsulfate de 2-acétanilido-vinylbenzothiazole dans 25 ml d'alcool absolu. On ajoute alors une solution concentrée et chaude de 1,7 g de KOH dans 5 ml d'eau. Le reflux est maintenu 3 à 4 h. Tout se dissout peu à peu et à la fin la solution est limpide. Le solvant est éliminé sous vide et léger chauffage. Le résidu sec est repris par plusieurs lavages au benzène à 80°. Le benzène est concentré au bain-marie et refroidi dans de la glace. Il suffit alors d'ajouter lentement du cyclohexane pour voir précipiter l'aldéhyde légèrement rosé ($F = 98^\circ$).

On recristallise dans un mélange eau/alcool à froid. $R = 60\%$, $F = 111-112^\circ$.

Préparation des azocyanines dérivées des colorants aldéhydiques

Méthode générale

Une certaine quantité de sel d'onium de base hétérocyclique est placée avec la quantité équivalente de colorant aldéhydique dans le volume nécessaire de pyridine anhydre pour les dissoudre à chaud. Après une heure d'ébullition, on essore et cristallise la cyanine à l'état de méthylsulfate dans l'alcool ou l'acide acétique additionné d'éther. La purification est pénible et longue. – Cristallisation avec de l'eau (2 moles environ).

Valeurs de Y X et R	Solvant de cristallisation A ⁻	P _F	λ_{max} log (ε)	Formule brute et masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
Y = X = S R = H	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	244°C	Alcool 471–565 mμ 4,54–4,02	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ S ₃ O ₄ 552	C = 56,5 H = 4,3 N = 10,14	56,1 4,7 10,08
Y = X = S R = CH ₃	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	250°C	Alcool 563 mμ 4,63	C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₄ S ₃ 566	C = 57,20 H = 4,58 N = 9,89	56,84 4,90 9,98
Y = X = S	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	248°C	Alcool 470–575 mμ 4,02–4,48	C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₅ S ₃ 582	C = 55,50 H = 4,47 N = 9,63	54,91 4,00 9,68
Y = X = S R = Cl	CH ₃ COOH A ⁻ = méthylsulfate	273°C	Alcool 475–562 mμ 4,02–4,48	C ₂₆ H ₂₃ N ₄ S ₃ O ₄ Cl + 2 CH ₃ COOH 586,5 + 120	C = 50,2 H = 4,1 N = 7,3	50,6 4,5 7,2
Y = X = S	HCOOH A ⁻ = méthylsulfate	262°C	CH ₃ COOH 468 mμ 4,46	C ₂₇ H ₂₅ N ₄ O ₇ S ₃ 613	C = 55,0 H = 4,0 N = 9,8	54,1 4,3 9,8
Y = X = Se R = Cl	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	279°C	Alcool 490–570 mμ 4,01–4,46	C ₂₆ H ₂₃ N ₄ O ₄ ClSe 680,5	C = 45,8 H = 3,3 N = 8,2	46,3 3,4 8,2
Y = Se, X = S R = Cl	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	265°C	Alcool 467–568 mμ 4,02–4,48	C ₂₆ H ₂₃ N ₄ S ₂ SeOCl 633,5 + 18 g	C = 47,8 H = 3,8 Cl = 5,4	47,8 3,4 5,6

Propriétés tinctoriales

Les deux types de colorants II et III décrits ci-dessus ont une certaine affinité pour les fibres synthétiques : acétate de cellulose, nylon, crylor, tergal et thermovyl qui prennent des nuances assez corsées. La solidité à la lumière est extrêmement faible pour les teintures sur acétate de cellulose tandis que les teintures sur les autres supports montrent une résistance très appréciable.

Conclusion

Une différence se manifeste dans le comportement des dérivés anilino-vinyls hétérocycliques.

Seuls ceux qui dérivent du benzothiazole ou du benzo-sélénazole réagissent avec les sels de diazonium en fournissant des anilino vinyl-aryl azo benzothiazoline ou sélénazoline dans lesquels le groupe anile est facilement hydrolysé, libérant le groupe aldéhyde.

Untersuchungen über die Wasserstoffbrücke in *o*-Hydroxyazofarbstoffen

4. Mitteilung über Assoziation von Azoverbindungen¹

Von O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER

Protolysengleichgewichte spielen bei Azofarbstoffen eine große Rolle. Einerseits verlangt die Verwendung von Azoverbindungen als Indikatoren eine genaue Kenntnis dieser Gleichgewichte, andererseits beruhen wichtige Echtheitseigenschaften von Azofarbstoffen in ihrer textilen Anwendung auf der Lage solcher Protolysen. Während der mit der Dissoziation oder der Anlagerung eines Protons an Azofarbstoffe in den meisten Fällen verbundene Farbumschlag für die analytische Verwendung notwendig ist, ist in der Färberei von Textilfasern, Kunststoffen und andern Substraten eine Farbänderung, die durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration hervorgerufen wird, unerwünscht: Die Säure- bzw. Alkaliechtheit des betreffenden Farbstoffes wird dann als gering bezeichnet.

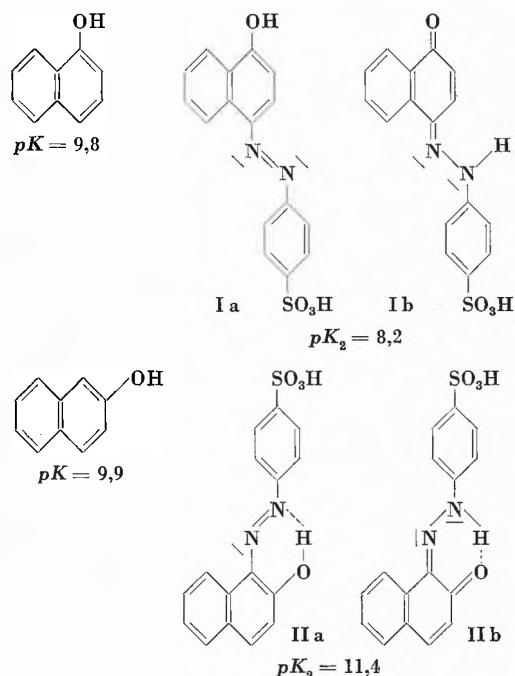
Wir beschäftigen uns im folgenden mit dem Problem des Einflusses intramolekularer Wasserstoffbrücken auf das Protolysengleichgewicht der Hydroxylgruppe in *o*-Hydroxyazofarbstoffen. Die *o*-Hydroxyazogruppierung spielt bekanntlich beim Aufbau von Säure-, Metallkomplex-, Direkt-, Reaktiv- und andern Farbstoffklassen eine dominierende Rolle und kommt auch in Indikatoren, so z. B. bei dem von SCHWARZENBACH² für die Komplexometrie eingeführten Eriochromschwarz T, vor.

Wir zeigen in dieser Untersuchung, wie die Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxylgruppe und Azostickstoff durch Substituenten in *o*- und *peri*-Stellung sterisch in ihrer Stärke beeinflusst wird.

1. Einfluß der Wasserstoffbrücke auf die Dissoziation

Es ist bekannt, daß Phenylazonaphthole vom Typ des Orange I und Orange II als tautomeres Gemisch der Hydrazon- (Ia bzw. IIa) und der Azoform (Ib bzw. IIb) vorliegen. Diesen Tautomeren kommen natürlich diskrete und verschiedene Dissoziationskonstanten zu. Ihr Zusammenhang mit der direkt meßbaren Aciditätskonstanten ist an anderer Stelle ausführlich behandelt worden¹. Die in dieser Arbeit besprochenen *pK*-Werte entsprechen dieser effektiv gemessenen Konstanten, sind also «Gewichts»-Mittel zwischen *pK*_{Azoform} und *pK*_{Hydrazonform}. Wir bezeichnen in üblicher Weise die Gleichgewichtskonstanten mit Zahlenindices (*K*₁, *K*₂

usw.), die sich auf die erste, zweite (usw.) Konstante mehrbasischer Säuren beziehen.



Nach neueren Untersuchungen³ kommen dem Phenylazosubstituenten in der Hammettschen Beziehung für substituierte Benzolderivate⁴ folgende σ -Werte zu:

$$\begin{aligned}\sigma_m &= +0,27 \\ \sigma_p &= +0,35 \\ \sigma_p^- &= +0,65\end{aligned}$$

Die Phenylazogruppe ist also ein -M-, -I-Substituent, der deshalb induktiv und mesomer acidifizierend wirkt.

Diesen σ -Werten entsprechend ist zu erwarten, daß die Einführung einer Phenylazogruppe in 1- und 2-Naphthol die Dissoziation des phenolischen Wasserstoffes erhöhen sollte. Falls im Grundzustand eine erhöhte mesomere Wechselwirkung zwischen dem Reaktionszentrum (-OH) und dem *p*- bzw. *o*-ständigen -M-Substituenten (-N=N-C₆H₄-SO₃⁻Na⁺) zu erwarten ist, entspricht dieser acidifizierende Effekt etwa der Einführung einer Carbonsäureestergruppe ($\sigma^- = 0,68$)⁵.

¹ 3. Mitteilung: H. S. GREEN, F. JONES, M. SYZ und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 386.

² G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 678.

³ M. SYZ und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 383; vgl. Diss. M. SYZ, ETH 1964.

⁴ L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 186 ff.

⁵ A. I. BIGGS und R. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1961, 388.

Aus den oben angegebenen pK -Werten, die wir der Literatur⁶ entnommen haben, ergibt sich, daß der pK -Wert von 1-Naphthol durch die Einführung des 4'-Sulfophenylazorestes in 4-Stellung (Orange I) tatsächlich um 1,6 pK -Einheiten sinkt. Wegen seines tiefen pK -Wertes hat deshalb Orange I nur noch eine geringe technische Bedeutung als Säurefarbstoff: Er ändert bereits bei pH 8,2 seine Farbe. Wollfarbstoffe sollten jedoch ungefähr im Gebiet von pH 2 bis 9, Farbstoffe für Cellulosefasern zwischen etwa pH 4 und 12 keinen Farbumschlag zeigen.

Orange II sollte sich im wesentlichen gleich verhalten. Tatsächlich spaltet dieser Farbstoff aber sein phenolisches Proton erst in einem bedeutend stärker alkalischen Medium (pH 11,4) ab. Das heißt, daß ein an und für sich acidifizierender Substituent scheinbar eine basenverstärkende Gruppe geworden ist. Der Unterschied von drei Zehnerpotenzen zwischen den Aciditätskonstanten von I und II beruht auf dem Einfluß der intramolekularen H-Brücke, welche bei Orange II, nicht aber bei Orange I möglich ist. Derselbe Unterschied von etwa drei Zehnerpotenzen wurde überdies noch bei einer großen Zahl analoger Beispiele gefunden⁷ und entspricht einer freien Energie für die H-Brücke von etwa 5 kcal/Mol.

2. Sterische Beeinflussung der Wasserstoffbrücke

Durch den Vergleich des pK -Wertes eines *o*-Phenylazonaphthols mit dem pK -Wert der entsprechenden *p*-Verbindung läßt sich deshalb die Stärke der Wasserstoffbrücke im *o*-Farbstoff abschätzen. Die Differenz der pK -Werte ist hier aber kein exaktes quantitatives Maß für den Einfluß der Wasserstoffbrücke, da dabei vorausgesetzt würde, daß induktive, sterische und mesomere Effekte sowie die Lage des eingangs erwähnten Tautomeriegleichgewichtes zwischen Azo- und Hydrazonform in der *o*- und der *p*-Verbindung gleich sind. Dies ist kaum der Fall.

Einer genauen Bestimmung der Wirkung der Wasserstoffbrücke in *o*-Phenylazonaphtholfarbstoffen kommt man näher, wenn man ihre Aciditätskonstanten (pK_{Azo}) mit den Konstanten der entsprechenden nicht gekuppelten Naphthole bzw. Naphtholsulfosäuren (pK_H) miteinander vergleicht. Die Differenz (1) ist ein relatives Maß für die Stärke der H-Brücke.

$$\Delta pK = pK_{Azo} - pK_H \quad (1)$$

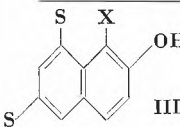
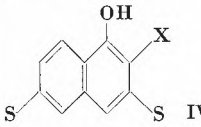
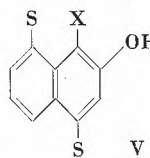
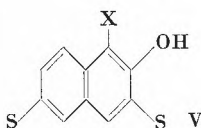
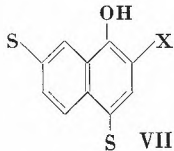
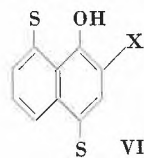
Anhand solcher Differenzwerte haben wir versucht, den Einfluß von Sulfogruppen im Naphthalinring auf die H-Brücke bei *o*-4'-Chlorphenylazo-naphtholmono- und -disulfosäuren zu erfassen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt⁸.

⁶ K.H. SLOTTA und W. FRANKE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 64 (1931) 86; J.B. MÜLLER, L. BLANCEY und H.E. FIERZ-DAVID, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2579.

⁷ O.A. STAMM, Diss. Universität Basel 1957; A. ZENHÄUSERN, Diss. Universität Basel 1961.

⁸ Auszug aus⁷ sowie den ETH-Diplomarbeiten von S. FRANKEL und J.M. CASSAL, 1964.

Tabelle 1. pK_s -Werte von 4'-Chlorphenylazonaphtholdisulfosäuren^a

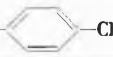
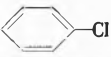
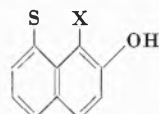
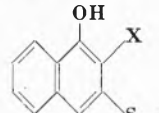
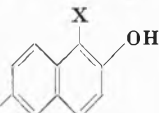
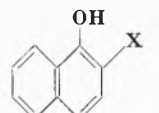
$S=SO_3H$	$X = -N=N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$X=H$	ΔpK
 III	11,0	8,7	+2,3
 IV	10,4	8,1	+2,3
 V	10,5	8,7	+1,8
 VI	10,6	9,3	+1,3
 VII	7,2	7,6	-0,4
 VIII	9,4	10,5	-1,1

a) In $4 \cdot 10^{-5}$ molarer wäßriger Lösung bei $I = 0,25$ und 20°C ; die durchschnittliche Standardabweichung der pK -Werte beträgt $\pm 0,05$.

Mit Ausnahme der Farbstoffe VII und VIII wird die Acidität der Naphtholdisulfosäuren durch die Einführung der 4'-Chlorphenylazogruppe bei allen angeführten Beispielen erniedrigt, was das Vorliegen starker H-Brücken bestätigt. Bei den Farbstoffen VII und VIII dürfen wir auch noch eine, allerdings weit schwächer ausgebildete H-Brücke annehmen, da die Differenz ΔpK (-0,4 bzw. -1,1) geringer ist als bei Orange I (-1,6).

Man erkennt aus Tabelle 1, daß die Differenz ΔpK in erster Linie durch den Substituenten beeinflusst wird, welcher sich in bezug auf die Hydroxylgruppe auf der anderen Seite des Arylazorestes befindet: Wenn dies eine *o*- oder *peri*-ständige Sulfogruppe ist, beträgt ΔpK +1,8 bis 2,3; ein *peri*-ständiges Wasserstoffatom verstärkt die H-Brücke weniger stark ($\Delta pK = +1,3$ bei Verbindung VI), während ein *o*-ständiges Ring-H nur eine schwache Wirkung hat (Verbindungen VII und VIII). Es ergibt sich also, daß Gruppen mit zunehmendem Volumen, die dem Arylazorest unmittelbar benach-

Tabelle 2. pK_a -Werte von 4'-Chlorphenylazonaphtholmonosulfosäuren^a

Konzentration	$4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l			$5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l		
	X = 	X = H	ΔpK	X = 	X = H	ΔpK
XI 	12,1	9,3	+ 2,8	12,4	9,3	+ 3,1
X 	11,3	8,5	+ 2,8	11,4	8,5	+ 2,9
XI 	10,3	8,9	+ 1,4	10,2	8,9	+ 1,3
XII 	7,8	8,0	- 0,2	7,7	8,0	- 0,3

a) Gemessen in wäßriger Lösung bei $I = 0,25$ und 20°C ; die durchschnittliche Standardabweichung der pK -Werte beträgt $\pm 0,05$.

bart sind, eine entsprechende sterische Förderung der Chelatbildung zwischen Azostickstoff und Hydroxylgruppe zur Folge haben. Diese Substituenten drängen die Azostickstoffatome etwas auf die Seite der Hydroxylgruppe, wodurch der N-O-Abstand verkürzt und damit die H-Brücke verstärkt wird.

Im Gegensatz dazu haben voluminöse Substituenten auf der Seite der Hydroxylgruppe keinen signifikanten sterischen Einfluß auf die H-Brücke, wie etwa der Vergleich von ΔpK der Verbindungen III und IV zeigt, die sich in bezug auf die Nachbarschaft des OH-Restes deutlich unterscheiden. Bei der Verbindung VIII ist sogar nicht ausgeschlossen, daß der im Vergleich zu VII tiefere Wert von ΔpK auf eine induktive Schwächung der N...H-O-Brücke durch die *peri*-ständige Sulfo-Gruppe zurückgeführt werden kann.

Die in der Tabelle 2 zusammengestellten pK -Werte der Naphtholmonosulfosäuren und ihrer entsprechenden 4'-Chlorphenylazoderivate zeigen grundsätzlich das gleiche Verhalten wie die Disulfosäuren. Hier werden die Verhältnisse durch die Farbstoff-Farbstoff-Assoziation kompliziert: Bereits in $4 \cdot 10^{-5}$ molarer Konzentration sind diese Farbstoffe assoziiert. Wie an anderer Stelle^{9, 10} gezeigt, wirkt sich das Assoziationsgleichgewicht auf die Aciditätskonstante von Azoverbindungen aus. Aus diesem Grund haben wir auch in verdünnterer Lösung

($5 \cdot 10^{-6}$ m) spektrophotometrische pK -Messungen durchgeführt. In diesem Konzentrationsbereich liegen diese Farbstoffe praktisch ausschließlich in monomolekular disperser Form vor. Die Resultate von Tabelle 2 zeigen, daß auch hier eine Sulfo-Gruppe in *peri*- oder *o*-Stellung zum Azorest (Verbindungen IX und X) die H-Brücke am meisten verstärkt, daß ein *peri*-ständiges aromatisches Wasserstoffatom eine mittlere und ein *o*-ständiges Ring-H die geringste Wirkung auf die H-Brücke hat.

Die sterische Beeinflussung von Wasserstoffbrücken in Azoverbindungen ist bis jetzt noch nie bearbeitet worden. Die von uns verwendete Methode – Bestimmung des Verhältnisses der Aciditätskonstanten der Azoverbindung und des ihr zugrunde liegenden Naphthols – ist hier unseres Wissens ebenfalls zum erstenmal angewandt worden. Hingegen ist die Tatsache, daß die Stärke von Wasserstoffbrücken durch benachbarte Substituenten sterisch beeinflußt wird, in anderen Verbindungsklassen mit anderen Methoden bereits gemessen worden: Auf Grund der Wellenlänge und Breite der OH- bzw. NH-Streckschwingungen im infraroten Spektralbereich haben HUNSBERGER, GUTOWSKY, POWELL, MORIN und BANDURCO¹¹ sowie BROOKS, EGLINTON und NORMAN¹² an substituierten *o*-Hydroxy-aryl-aldehyden, -ketonen und -carbonsäureestern sowie H. MUSSO¹³ an

¹¹ I. M. HUNSBERGER, H. S. GUTOWSKY, W. POWELL, L. MORIN und V. BANDURCO, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3294.

¹² C. J. W. BROOKS, G. EGLINTON und J. F. NORMAN, *J. Chem. Soc.* 1961, 661.

¹³ H. MUSSO und H. G. MATTHIES, *Chem. Ber.* 94 (1961) 356; H. MUSSO, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1711, 1722.

⁹ A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1882.

¹⁰ M. SYZ, Diss. ETH 1964.

2,2'-Dihydroxy-diphenylen, *o*-Nitrophenolen und 2,4-Dinitrodiphenylaminen gezeigt, daß hier analoge Effekte auftreten. MUSSO und v. GRUMELIUS¹⁴ haben bei den 2,2'-Dihydroxydiphenylderivaten die Differenz der *pK*-Werte der beiden Hydroxylgruppen als Maß für die Stärke der H-Brücken verwendet. Diese Methode ist mit der von uns verwendeten nicht identisch, aber verwandt.

Experimenteller Teil

Darstellung und Reinigung der Farbstoffe

Die verwendeten Naphthole wurden nach bekannten Methoden¹⁵ mit diazotiertem *p*-Chloranilin zu den Farbstoffen umgesetzt und diese, wenn nötig, durch Aussalzen, isoliert. Zur Reinigung wurden die Farbstoffe umkristallisiert oder umgefällt. Im Falle der 1-(4'-Chlorphenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-4,8-disulfosäure ließ sich auf diese Weise allein kein isomerenfreies Produkt erhalten. Der Farbstoff (80 mg) wurde deshalb an Cellulosepulver (20 g Whatman Standard Grade mit dem Fließmittelsystem *n*-Butanol/Äthanol/Wasser/Ammoniak (125 : 24 : 53,5 : 1,5) chromatographiert. Dabei ließ sich das Nebenprodukt als rascher wandernde Zone vom gewünschten Farbstoff abtrennen.

Der Gehalt an Reinfarbstoff wurde durch Titantitration, die Einheitlichkeit der Verbindungen durch Papierchromatographie in zahlreichen Fließmittelsystemen bestimmt.

pH-Messungen

Die pH-Bestimmungen erfolgten potentiometrisch mit einem Polymetron-pH-Meter, Typ 42, bei 20° und mittels Einstab-Glaselektroden-Meßketten (für pH-Werte bis 10: Typ M 455/1 für pH-Werte über 10: Typ M 405/1 [Meßbereich 0 bis 14] der Firma Polymetron AG). Als Eichpuffer dienten käufliche Lösungen der Firma Polymetron AG mit den pH-Werten (bei 20°) von 4,60, 7,00 und 9,18.

Bestimmung der *pK*-Werte

Da einerseits potentiometrische Titrations in wäßrigen Systemen bei *pK*-Werten oberhalb 10 infolge der Pufferwirkung der Hydroxyl-Ionen keine auswertbaren Ergebnisse mehr liefern und andererseits unsere Farbstoffe, welche niedrige *pK*-Werte haben, für die potentiometrische *pK*-Bestimmung zu wenig wasserlöslich waren, führten wir die Messungen auf spektrophotometrischem Wege nach dem Prinzip von HAM-

METT und PAUL¹⁶ durch. Dabei wurden die Spektren des 100prozentigen Phenols, des 100prozentigen Phenolats und von zwei bis drei dazwischen liegenden Dissoziationsgraden aufgenommen.

Die im theoretischen Teil angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Berechnungen.

In allen Fällen waren die Spektren durch isosbestische Punkte charakterisiert.

Pufferlösungen

Die verwendeten Pufferlösungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Die angegebenen Substanzmengen wurden in Wasser gelöst und auf 10 l aufgefüllt. Es wurden reinste Chemikalien und für Puffer oberhalb pH 8 CO₂-freies dest. Wasser verwendet. Mit Ausnahme des zuletzt angeführten Puffers beträgt die Ionenstärke in allen Fällen ~0,25.

Tabelle 3. Pufferzusammensetzungen

6,00 g	Essigsäure	21,2 g	Na ₂ CO ₃
13,61 g	krist. Natriumacetat	8,4 g	NaHCO ₃
189,0 g	KCl	149,0 g	KCl
15,61 g	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	21,2 g	Na ₂ CO ₃
14,22 g	Na ₂ HPO ₄	156,0 g	KCl
167,5 g	KCl	5,61 g	KOH
15,6 g	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	178,9 g	KCl
85,2 g	Na ₂ HPO ₄	56,1 g	KOH
44,7 g	KCl	111,6 g	KCl
33,6 g	NaHCO ₃	140,2 g	KOH
156,0 g	KCl	560,0 g	KOH
76,2 g	Borax (Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O)		
141,0 g	KCl		

Zusammenfassung

1. Die Aciditätskonstanten der OH-Gruppen einer Reihe von *o*-Arylazonaphtholmono- und -disulfosäuren wurden spektrophotometrisch gemessen.
2. Es kann gezeigt werden, daß die Stärke der Wasserstoffbrücke zwischen OH-Gruppe und Azostickstoffatom durch die Größe von Substituenten am Naphthalinring, die der Azogruppe benachbart sind, beeinflusst wird.

¹⁴ H. MUSSO und S. V. GRUMELIUS, *Chem. Ber.* 92 (1959) 3101.

¹⁵ Vgl. H. E. FIERZ-DAVID und L. BLANGEY, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien 1952.

¹⁶ L. P. HAMMETT und M. A. PAUL, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 827.

Über Küpenfarbstoffe der Aza-Anthrachinon-Reihe

Von HEINRICH HOPFF und VIKTOR KÄPPELI

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

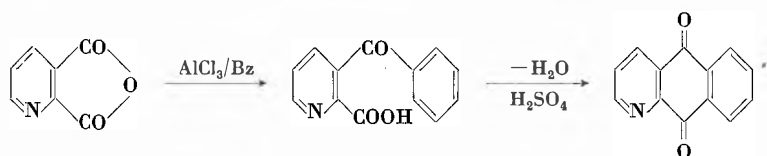
Einleitung

Unter den vielen gelben und roten Küpenfarbstoffen der Acylamino-anthrachinon-Reihe sind einige Typen als ausgesprochene Faserschädiger bekannt. Die Ursache dieser zerstörenden Wirkung auf Cellulose ist durch die katalytische Sauerstoffübertragung des Farbstoffs auf die Faser bedingt. Die von M. KUNZ in den dreißiger Jahren veröffentlichten Untersuchungen¹ ergaben, daß durch den Einbau von Pyridinringen in die Anthrachinon-moleküle der schädigende Einfluß weitgehend unterbunden werden kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, anhand einiger neuer, aus 1-Aza-anthrachinon aufgebauten Küpenfarbstoffe weitere Zusammenhänge zwischen Konstitution und Faserschädigung zu untersuchen.

Theoretischer Teil

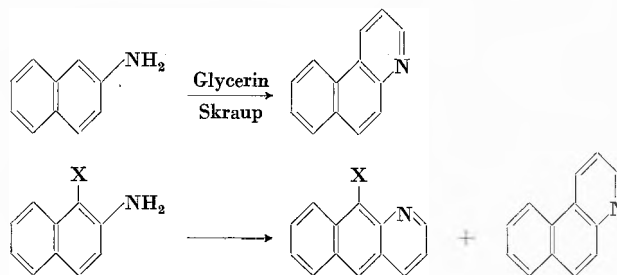
1. Historisches

Der erste Versuch, ein stickstoffhaltiges Analogon des Anthrachinons auf synthetischem Wege darzustellen, wurde 1887 von A. BERNTHSEN und H. METTEGANG unternommen. Sie kondensierten Chinolinsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu β -Benzoylpicolinsäure, jedoch mißlang die Wasserabspaltung bzw. der Ringschluß zum 1-Aza-anthrachinon.



A. PHILIPS², der die gleiche Reaktion eingehender studierte, erhielt das gesuchte Produkt in 2prozentiger Ausbeute. Infolge der elektronenanziehenden Wirkung des Stickstoffatoms läßt sich diese Ausbeute kaum verbessern. Erst 1929 gelang es H. RAUDNITZ³, ein Aza-anthrachinon-Derivat in größerer Menge herzustellen. Er verwendete für die erwähnte Friedel-Crafts-Reaktion Hydrochinon anstelle von Benzol und erhielt das Natriumsalz von 5,8-Dihydroxy-aza-anthrachinon (α -Pyrchinizarin) in 44prozentiger Ausbeute. Das mit Essigsäure ausgefällte freie Pyrchinizarin weist gegenüber dem Chinizarin eine starke Farbvertiefung auf.

J. VON BRAUN *et al.*⁴ haben ein neues Verfahren zur Herstellung von Azaverbindungen entwickelt. Mit der von SKRAUP eingeführten Chinolinsynthese wurde aus β -Naphthylamin 4-Aza-phenanthren hergestellt. β -Naphthylamin reagiert ausschließlich in angularer Richtung, so daß die lineare Verbindung nur durch Blockierung der α -Stellung erhalten wird.



Das erste brauchbare Verfahren dieser Art wurde 1935 von K. KÖBERLE⁵ in einem Patent beschrieben. Aus dem leicht zugänglichen 1-Chlor-2-naphthylamin erhält man in etwa 30prozentiger Ausbeute 9-Chlor-aza-anthracen welches durch Chromsäureoxidation in 1-Aza-anthrachinon übergeht. Die Blockierung der 1-Stellung im β -Naphthylamin durch Chlor ist nicht vollständig; daneben entsteht 4-Aza-phenanthren. In neuerer Zeit wurde in Japan eine Studie über die Reaktionsweise von β -Naphthylaminen bei der Skraup'schen Chinolinsynthese veröffentlicht⁶. Darnach zeigen die Phenylazo-, die Amino- und die Sulfogruppe überhaupt keine blockierende Wirkung, werden also bei obiger Reaktion abgespalten. Dasselbe tritt auch bei Brom und bei der Nitrogruppe ein⁷; dagegen wirken die Methylgruppe sowie Chlor wenigstens teilweise blockierend.

2. Zwischenprodukte und Farbstoffe aus 1-Aza-anthrachinon

Mit der Methode von KÖBERLE waren Zwischenprodukte und Farbstoffe aus Aza-anthrachinonen leicht zugänglich geworden. Ein erster Vorstoß in dieser Richtung wurde von der IG Farbenindustrie AG unternommen. In mehreren Patenten wird die direkte Einführung von Nitro-, Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Halogen- und

¹ M. KUNZ, *Angew. Chem.* 52 (1939) 276.

² A. PHILIPS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (II) (1894) 1923.

³ H. RAUDNITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62 (I) (1929) 509.

⁴ J. VON BRAUN *et al.*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (II) (1922) 1716.

⁵ K. KÖBERLE, *DRP* 613 628 (1935), *Friedl.* 22 (1939) 1123.

⁶ M. YOKOTE und M. TANABE, *J. Chem. Soc. (Japan)* 54 (1951) 476.

⁷ R. HUISGEN, *Ann. Chem.* 559 (1948) 101.

Carboxylgruppen in 1-Aza-anthrachinon beschrieben, ohne aber die Stellung dieser Substituenten anzugeben. Die erhaltenen Substitutionsprodukte erinnern in ihren Eigenschaften an die entsprechenden Verbindungen der Anthrachinonreihe. Die genaue Bestimmung der Stellung der Substituenten bot große Schwierigkeiten, da durch die Anwesenheit eines Stickstoffes in 1-Stellung des Anthrachinons dessen Symmetrie aufgehoben wird und dadurch ein Substituent in jeder Stellung zu einem neuen Derivat führt. 1945–1947 wurden diese Verhältnisse bei der Sulfurierung und Nitrierung von 1-Aza-anthrachinon von G. R. CLEMO⁸ aufgeklärt. Er bewies, daß bei der direkten Nitrierung von 1-Aza-anthrachinon unter milden Bedingungen (80 °C) in 80prozentiger Ausbeute das 8-Nitro-1-aza-anthrachinon entsteht, indem er 9-Chlor-aza-anthracen nitrierte, die beiden anfallenden Nitroprodukte (Nitrogruppe in 5- und 8-Stellung) trennte, beide mit Chromsäure zum Chinon oxidierte und mit dem aus der direkten Nitrierung von 1-Aza-anthrachinon anfallenden Produkt verglich. Die Struktur der beiden Nitro-chlor-aza-anthracene war schon früher von F. H. GERHARDT *et al.*⁹ sichergestellt worden.

Farbstoffe aus 1-Aza-anthrachinon wurden erstmals von J. B. DICKEY¹⁰ auf der Basis von 5,8-Dihydroxy-aza-anthrachinon dargestellt. Aus der Leukoform des genannten Körpers erhielt der Verfasser durch Kondensation mit einem primären Amin Dispersionsfarbstoffe, die sich sowohl für Nylon und Acetatseide als auch für Lacke und Schmieröle eigneten. Weitere Versuche zur Gewinnung von Küpenfarbstoffen stammen von M. YOKOTE *et al.*¹¹ In einer Anzahl von Veröffentlichungen wird die Darstellung von 8-Amino- sowie von 5,8-Diamino-aza-anthrachinon und deren Benzoylierung zu den entsprechenden Acylaminoverbindungen beschrieben. Durch Kondensation eines Aza-anthrachinons mit einem Anthrachinon-Derivat erhielt er ferner ein Anthrimid. Da genauere Angaben über die Eigenschaften dieser Küpenfarbstoffe fehlen, haben wir durch eigene Arbeiten versucht, einen näheren Einblick zu gewinnen.

3. Eigene Versuche

a) Zwischenprodukte

Zur Herstellung der Zwischenprodukte wählten wir den von KÖBERLE und YOKOTE vorgezeichneten Weg. Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche 1-Chlor-2-acetyl-naphthylamin (I). Die Skraupsche Synthese kann sowohl mit *m*-Nitrobenzolsulfonsäure als auch Arsensäure katalysiert werden, gibt aber mit der letzteren eine im Durchschnitt doppelt so große Ausbeute an 9-Chlor-aza-anthracen (II). Im Maximum wur-

den 38% des Azakörpers erhalten. Die Aufarbeitung des Rohproduktes konnte gegenüber der Literatur dadurch vereinfacht werden, daß man anstelle der mühsamen Extraktion der bei der Neutralisation der schwefelsauren Lösung ausfallenden teerigen Masse mit Aceton die wäßrige Suspension direkt mit Methylenchlorid ausschüttelte. Das chlorhaltige Produkt (II) wandert in die organische Phase und kann so leicht von den übrigen Nebenprodukten abgetrennt werden. Die Oxidation von (II) zu 1-Aza-anthrachinon (III) mit Chromsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten; ebenso die Nitrierung von (III) zu 8-Nitro-aza-anthrachinon (IV). Dagegen gibt die im Patent von KÖBERLE beschriebene direkte Darstellung von (III) aus (I) nur geringe Ausbeute an (III).

Bei der Nitrierung von (III) muß berücksichtigt werden, daß sie nicht einheitlich verläuft. Neben einer Hauptmenge an 8-Nitro-aza-anthrachinon entsteht auch ein Teil an 7- und 6-Nitroderivat. Über die Trennung der drei Isomeren durch fraktionierte Kristallisation liegt eine Studie von M. YOKOTE¹¹ vor. Danach entstehen bei der Nitrierung etwa 60% 8-Nitro- und je etwa 20% 7- bzw. 6-Nitro-aza-anthrachinon. Wir haben eine Probe von 8-Amino-aza-anthrachinon (V) an Alox der Aktivität III chromatographiert. Neben etwas unverbrauchtem (III) wurden drei rote Zonen eluiert, deren Gewichtsanteile 22,4, 38,2 und 28,7% betrugen. Im Smp. unterschieden sich die drei Verbindungen nur geringfügig; derjenige der mittleren Bande lag am tiefsten bei 266 bis 270 °C und entspricht dem in der Lit.¹¹ angegebenen Smp. von 8-Amino-aza-anthrachinon. Aus diesem Befund geht eindeutig hervor, daß die Nitrierung uneinheitlich verläuft und die daraus hergestellten Farbstoffe deshalb Isomerengemische darstellen.

Die Reduktion von (IV) zu (V) mit Natriumsulfid liefert neben der Hauptmenge an Amin ein in allen hochsiedenden Lösungsmitteln fast unlösliches schwarzes Nebenprodukt, welches sich aber verküpen läßt und Baumwolle in rotstichigem Grau färbt. Die Ausbeute an (V) betrug im Maximum nur 65%. Die Reduktion läßt sich auch mit Eisen und Essigsäure durchführen, liefert aber ein unreineres Produkt.

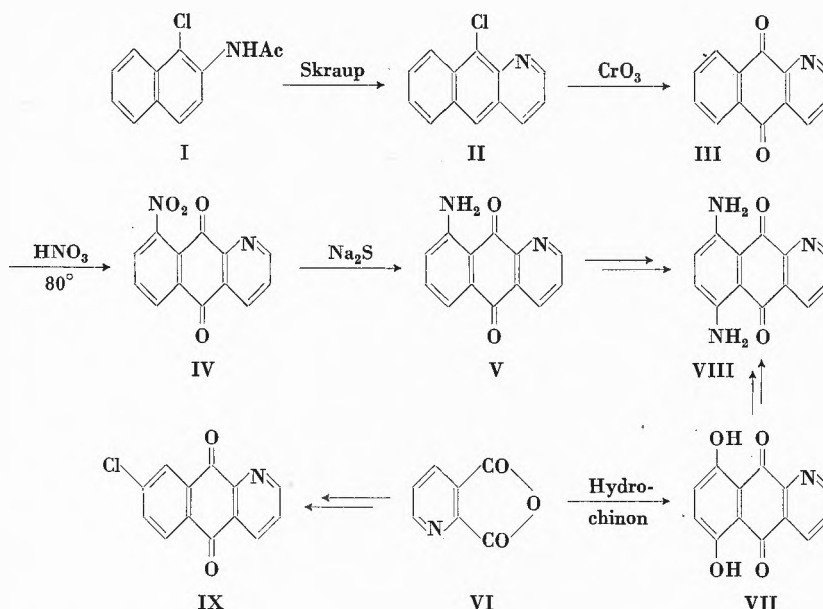
Die Synthese von 5,8-Diamino-aza-anthrachinon (VIII) kann auf zwei Wegen erfolgen: entweder über Pyrchinizarin (VII) oder aus (V) durch Nitrierung und Reduktion. Der zweite Weg ist wesentlich einfacher und liefert eine höhere Ausbeute an (VIII), im besten Fall 50%. Das Produkt enthält aber etwas Schwefel. Die Synthese von Pyrchinizarin (VII) nach FRIEDEL-CRAFTS ergab nicht die erwartete Menge an Reinprodukt. Die Kondensation von Leuko-pyrchinizarin mit Ammoniak unter Druck bei 100 °C ist temperaturempfindlich. Die Aufarbeitung gestaltet sich schwierig und benötigt mehrtägiges Extrahieren mit Methanol/Chlorbenzol-Gemisch im Soxhlet. Die beste erzielte Ausbeute an reinem Diamin betrug nur etwa 12%. Die Umsetzungen erfolgen nach folgenden Formeln:

⁸ G. R. CLEMO *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1945, 829, 1947, 539.

⁹ F. H. GERHARDT *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 479.

¹⁰ J. B. DICKEY, U. S. Pat. 2552263 (1951).

¹¹ M. YOKOTE, *J. Chem. Soc. (Japan)* 54 (1951) 173, 219; 56 (1953) 673, 770, 796, 952; 57 (1954) 137, 195, 712; 58 (1955) 574, 678, 932; 59 (1956) 862, 865.



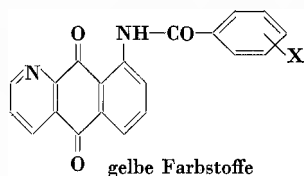
Von weiteren Zwischenprodukten sei noch die Herstellung von 7-Chlor-aza-anthrachinon (IX) erwähnt. Im Gegensatz zu Benzol liefert die Reaktion mit Chlorbenzol und Chinolinsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS beim Ringschluß wegen der größeren Elektronendichte im Kern eine etwas höhere Ausbeute an (IX). Die Wasserabspaltung ist aber sehr temperaturempfindlich und muß unter genau eingehaltenen Bedingungen durchgeführt werden.

b) Farbstoffe

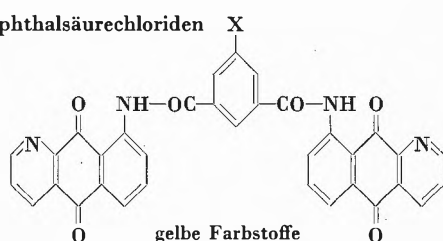
Die Kondensation der Aza-amino-anthrachinone mit den Säurechloriden wurde in allen Fällen in üblicher Weise durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten je nach Löslichkeit der Farbstoffe Chlorbenzol oder Nitrobenzol. – Es wurden folgende Typen untersucht:

A-Reihe: aus 8-Amino-aza-anthrachinon (V) mit

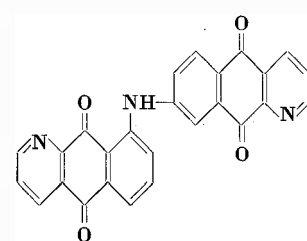
a) Benzoesäurechloriden



b) Iso- und Terephthalsäurechloriden



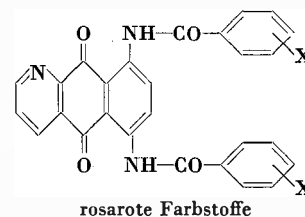
c) Aza-anthrimiden



graue bis orangegraue Farbstoffe

B-Reihe: aus 5,8-Diamino-aza-anthrachinon (VIII) mit

Benzoesäurechloriden



c) IR-Spektren

Es wurden die Spektren je einer gewöhnlichen Anthrachinonverbindung mit ihrem stickstoffhaltigen Analogon verglichen.

Allgemein kann festgestellt werden, daß die Spektren der Aza-Verbindungen eine weitgehende Übereinstimmung mit denjenigen der Nicht-aza-Verbindungen aufweisen. Der hauptsächlichste Unterschied besteht in der durch den induktiven Einfluß des Kernstickstoffes bedingten Aufspaltung der Carbonylschwingung in zwei getrennte Banden beim Aza-Körper. Ein weiterer Unterschied besteht im Auftreten einer kleinen Pyridinringbande bei 1050 bis 1055 cm^{-1} , die als charakteristisch für Aza-Verbindungen bezeichnet werden darf. Es folgen die wichtigsten der aufgenommenen Vergleichsspektren:

1. Anthrachinon – Aza-anthrachinon

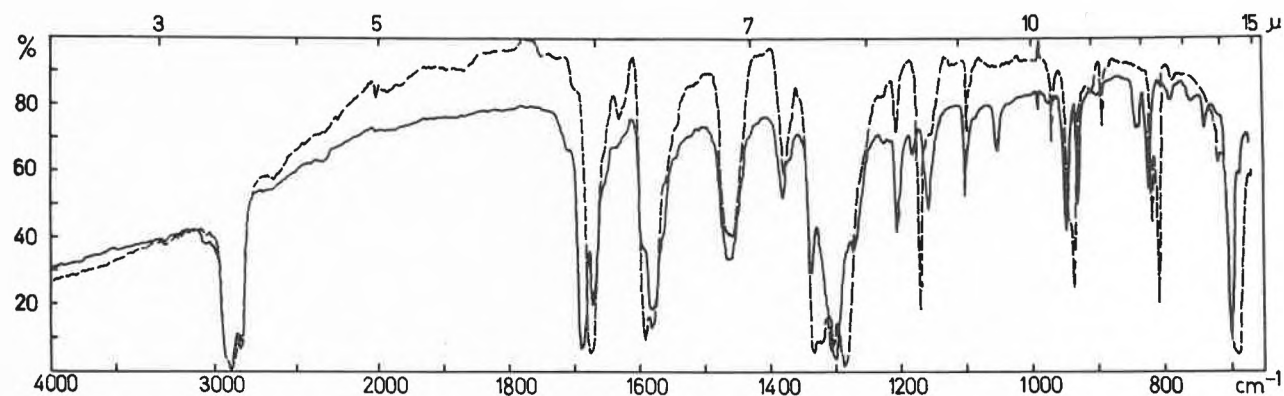


Abb. 1. IR-Spektrum in Nujol von Anthrachinon — — —, von 1-Aza-anthrachinon —

2. Indanthren gelb 5 GK – Farbstoff A1 («Aza-indanthren gelb 5 GK»)

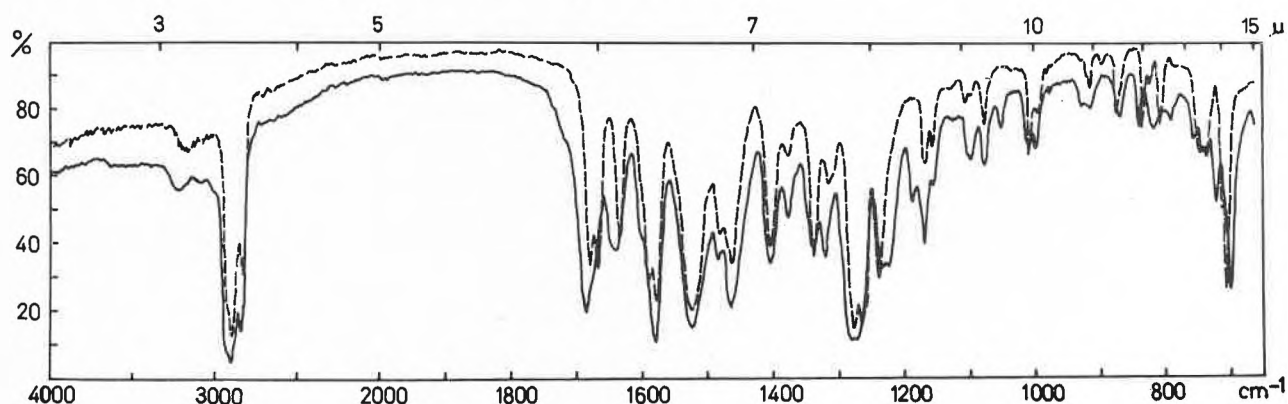


Abb. 2. IR-Absorptionsspektrum in Nujol von Indanthren gelb 5 GK — — —, von Farbstoff A1 —

3. Indanthren rot 5 GK – Farbstoff B1 («Aza-indanthren rot 5 GK»)

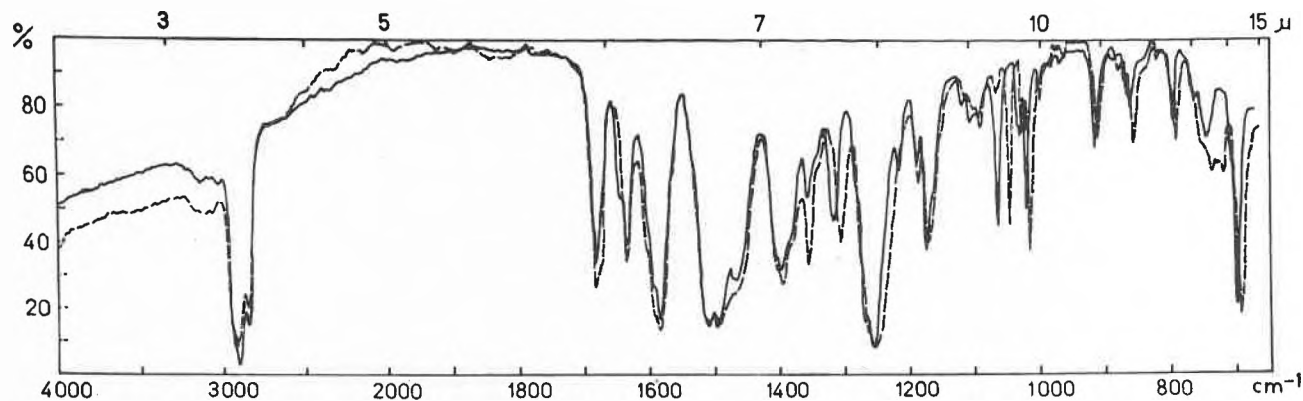


Abb. 3. IR-Absorptionsspektrum in Nujol von Indanthren rot 5 GK — — —, von Farbstoff B1 —

Experimenteller Teil

1. Zwischenprodukte

9-Chlor-aza-anthracen (II)

75 g (0,34 Mol) (I) in 440 g 70prozentiger Schwefelsäure und 162 g Glycerin wurden auf etwa 140°C erhitzt. Der dunkelbraunen Lösung ließ man 92 g Arsensäure in 180 g 70prozentiger Schwefelsäure innert 1½ Std. tropfenweise zufließen. Die erst stürmische Reaktion ließ allmählich nach. Nach einer weiteren halben Stunde ließ man erkalten, verdünnte mit 800 ml Wasser, entfernte die schwarzen Verunreinigungen durch Abnutschen und neutralisierte die nunmehr klare Lösung mit Natronlauge. Das Gemisch wurde hierauf portionenweise mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen, filtriert und aus dem Filtrat das Produkt mit Wasser ausgefällt und aufgearbeitet. Hellbraune Blättchen. Eine Probe wurde 2mal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert und 5mal am HV sublimiert. Smp. der zitronengelben Kristalle: 141 bis 144°C (Lit. 141°C). Ausbeute etwa 18 bis 26 g (25 bis 35% der Theorie).

$C_{13}H_8NCl$ ber. C: 73,07% H: 3,77% N: 6,56% Cl: 16,60%
(213,64) gef. C: 72,99% H: 3,87% N: 6,56% Cl: 16,70%

1-Aza-anthrachinon (III)

10 g rohes (II) (47 mMol) wurden in 60 ml Eisessig gelöst und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die braune Lösung wurde portionenweise mit 10 g techn. Chromtrioxyd versetzt, wobei die Masse bei jeder Zugabe aufschäumte. Unter Abklingen der Reaktion wechselte die Farbe allmählich von Braun nach Grün. Man ließ noch 2 Std. bei 80° reagieren, fügte Wasser zu und ließ über Nacht stehen. Den ausgefallenen gelbbraunen Niederschlag nutschte man ab, wusch mit Wasser und trocknete. Eine Probe wurde aus Aceton/Wasser umgefällt und 4mal am HV sublimiert. Dunkelgelbe Nadeln vom Smp. 274 bis 276° (Lit. 278°) Ausbeute fast quantitativ.

$C_{13}H_7O_2N$ ber. C: 74,64% H: 3,37% N: 6,70%
(209,20) gef. C: 74,32% H: 3,26% N: 6,60%

8-Nitro-aza-anthrachinon (IV)

9 g (43 mMol) 1-Aza-anthrachinon (III) wurden in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 80° erwärmt. Innert kurzer Zeit ließ man 18 ml Salpetersäure ($d = 1,4$) zufließen. Der Kolben wurde zeitweilig mit Luft gekühlt, um die Temperatur auf derselben Höhe zu halten. Die klargeordnete Lösung wurde noch weitere 2 Std. reagieren gelassen und sodann auf viel Eis ausgegossen. Die flockige gelbe Aufschlammung wurde mit Ammoniak neutralisiert und der rote Nitrokörper abgenutscht und getrocknet. Zur Analyse kristallisierte man eine Probe 4mal aus Benzol um und trocknete 2 Tage am HV. Glänzende violette Nadeln vom Zersetzungspunkt bei 210° (Lit. 215 bis 218°). Ausbeute etwa 80 bis 95% der Theorie.

$C_{13}H_6O_4N_2$ ber. C: 61,42% H: 2,38%
(254,19) gef. C: 61,32% H: 2,41%

8-Amino-aza-anthrachinon (V)

23,6 g (93 mMol) rohes (IV) wurden mit 32 g krist. Natriumsulfid, 240 ml Wasser und einer Spur Alkohol versetzt und auf 75 bis 80° erwärmt. Die anfänglich dunkelgrüne Suspension wurde allmählich rotbraun. Man ließ unter gelegentlichem Rühren ½ Std. reagieren, ließ erkalten, setzte konz. Salzsäure zu und nutschte den schwarzen Kristallbrei des Hydrochlorids ab. Das Produkt wurde hierauf mit Methanol erschöpfend extrahiert. Als unlöslicher Körper blieb ein schwarzes Neben-

produkt zurück. Aus dem Filtrat fiel nach dem Eindampfen das Amin als rotbraunes Pulver aus. Ausbeute etwa 55 bis 65% der Theorie. Eine Probe wurde 2mal aus Methanol/Wasser umgefällt und 5mal am HV sublimiert. Glänzende, rötlich-schwarze Kristalle vom Smp. 259 bis 261° (Lit. 265 bis 268°).

$C_{13}H_8O_2N_2$ ber. C: 69,64% H: 3,60% N: 12,50%
(224,22) gef. C: 69,56% H: 3,67% N: 12,29%

Pyrchinizarin (VII)

50 g Kochsalz und 250 g Aluminiumchlorid wurden auf 180° erhitzt, bis eine klare Schmelze entstanden war. Hierauf gab man portionenweise ein gut durchgerührtes Gemisch von 22 g Hydrochinon und 30 g Chinolinsäureanhydrid (je 0,20 Mol) zu. Unter heftigem Aufschäumen nahm die Schmelze sogleich eine purpurrote Farbe an. Nach Beendigung der Zugabe ließ man noch eine Viertelstunde bei 200 bis 210° reagieren und goß die noch heiße Schmelze auf Eis, worauf sich der Komplex vollständig löste. Die purpurne Lösung wurde mit soviel konz. Natronlauge versetzt, bis sich alles Aluminiumhydroxid wieder löste. Nach längerem Stehenlassen wurde der feine schwarze Niederschlag von Natrium-pyrchinizarin abgenutscht, in Wasser aufgeschlämmt und das freie Pyrchinizarin mit Essigsäure ausgefällt. Ausbeute etwa 10 bis 20% der Theorie. Zur Analyse wurde eine Probe 4mal aus Benzol umkristallisiert und 2 Tage getrocknet. Glänzende violette Nadeln vom Smp. 237 bis 239° (Lit. 237°).

$C_{13}H_8O_4N$ ber. C: 64,73% H: 2,93% N: 5,81%
(241,19) gef. C: 64,99% H: 3,00% N: 5,58%

5,8-Diamino-aza-anthrachinon (VIII)

a) aus Pyrchinizarin (VII)

16,2 g (67 mMol) rohes (VII), 335 ml Wasser und 8 g Natriumhydroxid wurden auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt und mit 30 g Natriumdithionit versetzt. Die tiefblaue Lösung wechselte die Farbe sofort nach Dunkelbraun. Man ließ 1 Std. reagieren, kühlte das Gefäß mit Eiswasser und nutschte den feinen Niederschlag von Leuko-pyrchinizarin ab.

Der noch feuchte Rückstand wurde in etwa 100 ml konz. Ammoniak suspendiert und das Gemisch auf zwei Bombenrohr-Gläseinsätze verteilt. Man ließ 7 Std. bei 95 bis 100° reagieren, nutschte hierauf die grobkörnige schwarze Aufschlammung ab, fällte den Rückstand aus Schwefelsäure/Wasser um und extrahierte 2 bis 3 Tage in einer Soxhlet-Apparatur mit einem Gemisch von Methanol/Chlorbenzol. Der violette Extrakt wurde zur Trockene eingedampft, mit wenig Ammoniakwasser versetzt und der violett-schwarze Körper abgenutscht. Ausbeute 2,05 g = 12,8% der Theorie, bezogen auf Pyrchinizarin. Zur Analyse wurde eine Probe 4mal am HV sublimiert. Schwach glänzende, schwarze Kristalle vom Zersetzungspunkt bei 230°.

$C_{13}H_8N_3O_2$ ber. C: 65,25% H: 3,79%
(239,23) gef. C: 65,38% H: 3,64%

b) aus 8-Amino-aza-anthrachinon (V)

20 g (89 mMol) (V) und 90 g krist. Oxalsäure wurden während 1½ Std. auf 120° erhitzt. Es entstand eine rotviolette Schmelze, die allmählich erstarrte. Sie wurde mit heißem Wasser zersetzt und der braune Festkörper von Oxamido-aza-anthrachinon abgesaugt. Ausbeute 24,9 g = 94% der Theorie.

24 g (81 mMol) trockenes Zwischenprodukt wurde mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure übergossen und auf -2° gekühlt. Hierauf wurden 8 g Kaliumnitrat eingetragen. Die Masse wurde 2½ Std. bei dieser Temperatur gerührt und über Nacht in der Kälte stehengelassen. Man goß auf Eis aus und nutschte den hellbraunen Niederschlag von 5-Nitro-8-oxamido-aza-anthrachinon ab.

Der feuchte Rückstand wurde in Wasser aufgeschlämmt, auf 80° erwärmt und mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der Mischung wurden 70 g wss. Natriumsulfid zugesetzt und die sogleich violett verfärbte Masse ½ Std. gerührt. Man säuerte mit konz. Salzsäure an, nutschte den schwarzen Niederschlag des Hydrochlorids ab und extrahierte den Rückstand im Soxhlet 2 bis 3 Tage mit Methanol/Chlorbenzol. Der Extrakt wurde wie bei a) aufgearbeitet.

7-Chlor-aza-anthrachinon (IX)

80 g (0,54 Mol) Chinolinsäureanhydrid (VI), 1280 g Chlorbenzol und 280 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden auf 120° erhitzt. Bei 60° setzte eine lebhafte Reaktion ein. Man ließ 17 Std. bei 120° reagieren und goß das Gemisch auf etwa 1400 ml kalte konz. Salzsäure. Hierauf unterwarf man dasselbe einer Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wurde durch eine Glasfilternutsche gesaugt und das klare Filtrat eingeeengt. Das nach dem Erkalten ausgefallene Hydrochlorid der 3-p-Chlorbenzoyl-2-pyridincarbonsäure wurde abgenutscht und durch Umfällen aus Methanol/Wasser in die freie Säure übergeführt. Sandfarbene Kristalle vom Smp. 153 bis 154° (Lit. 149 bis 151°). Ausbeute 75,9 g = 54% der Theorie (Lit. 50 bis 75%).¹¹

74 g (0,28 Mol) des Zwischenproduktes wurden in die 10-fache Menge konz. Schwefelsäure eingetragen und vorsichtig auf 240° erhitzt. Bei 230° färbte sich die Masse violett. Die Temperatur von 240 bis 245° wurde während 55 Min. genau eingehalten und das Gemisch hierauf erkalten gelassen. Man goß auf Eis aus, entfernte die schwarze Verunreinigung durch Filtrieren und neutralisierte das klare Filtrat mit konz. Ammoniak. Es bildete sich ein feiner kristalliner Niederschlag, welcher wie üblich aufgearbeitet wurde. Rohausbeute 4,6 g = 6,6% der Theorie (Lit. 18 bis 27%). Eine Probe wurde aus Methanol/Wasser umgefällt und 5 mal am HV sublimiert. Schwach gelbgrüne, glänzende Kristalle vom Smp. 257 bis 261° (Lit. 250 bis 251°).

$C_{13}H_6O_2NCl$ ber. C: 64,08% H: 2,48% N: 5,75% Cl: 14,55%
(243,65) gef. C: 63,97% H: 2,60% N: 5,71% Cl: 14,41%

2. Farbstoffe

A-Reihe: Farbstoffe aus 8-Amino-aza-anthrachinon

a) Farbstoffe mit einem Aza-anthrachinonrest

Farbstoff A 4

2,5 g 8-Amino-aza-anthrachinon (11 mMol), etwa 50 g Chlorbenzol und 3,5 g Benzoylchlorid wurden auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. In der Nähe des Sdp. begann eine lebhafte Reaktion, und die Farbe des Gemisches wechselte von Rot nach Braun. Nach 2stündigem Kochen unter Rückfluß ließ man erkalten, setzte Petroläther zu und nutschte nach einiger Zeit den flockig ausgefallenen Farbstoff ab. Man wusch den braunen Rückstand mit Äther und Petroläther aus und trocknete ihn an der Luft. Ausbeute 3,1 g = 84% der Theorie. Zur Analyse wurde eine Probe 6 mal aus Benzol umkristallisiert und 93 Std. am HV getrocknet. Hellbraune glänzende Kristalle vom Smp. 263 bis 265°.

$C_{20}H_{12}O_3N_2$ ber. C: 73,16% H: 3,68% N: 8,53%
(328,33) gef. C: 73,35% H: 3,70% N: 8,42%

b) Farbstoffe mit zwei Aza-anthrachinon-Resten

Farbstoff A 1

3,0 g (13 mMol) (V) wurden in 35 g Trichlorbenzol mit 1,5 g (= 10% Überschuß) Isophthaloylchlorid auf 215° erhitzt. Schon bei etwa 150° setzte die Reaktion ein, und die Farbe des Gemisches änderte von Rot nach Braun. Nach 2stündigem Rückflußkochen wurde erkalten gelassen und wie bei Farbstoff A 4 aufgearbeitet. Gelbgrünes Pulver. Ausbeute 2,3 g = 59% der Theorie. Zur Analyse wurde 7 mal aus Chlorbenzol umkristallisiert und 2 Tage am HV getrocknet. Orange matte Kristalle vom Zersetzungspunkt oberhalb 295°.

$C_{34}H_{18}O_6N_4$ ber. C: 70,58% H: 3,14% N: 9,69%
(578,54) gef. C: 70,59% H: 3,32% N: 9,58%

Zum IR-Spektrumsvergleich wurde eine Probe Indanthrengebl 5 GK ebenfalls 7 mal aus Chlorbenzol umkristallisiert.

Tabelle 1. Einige weitere Farbstoffe mit einem Aza-anthrachinon-Rest
(Zahl in runder Klammer = Mol.-Gew.)

Kondensation	Ausbeute	Smp.	Analyse/Aussehen
(V) + <i>m</i> -Fluorbenzoylchlorid Farbstoff A 9 Medium: <i>o</i> -Dichlorbenzol (346,30)	77%	234–237°	ber. C: 69,36% H: 3,20% gef. C: 69,27% H: 3,12% ber. N: 8,09% F: 5,49% gef. N: 7,97% F: 5,35% gelbbraune glänzende Kristalle aus Benzol
(V) + <i>m</i> -Brombenzoylchlorid Farbstoff A 8 Medium: wie A 9 (407,24)	82%	271–273°	ber. C: 58,99% H: 2,72% gef. C: 59,15% H: 2,95% ber. N: 6,88% gef. N: 6,90% dunkelgelbe, leicht glänzende Kristalle aus Benzol
(V) + <i>p</i> -Brombenzoylchlorid Farbstoff A 7 Medium: wie A 9 (407,24)	89%	284–286°	gef. C: 59,17% H: 2,93% gef. N: 6,90% rotbraune matte Kristalle aus Benzol
(V) + <i>m</i> -Aminobenzoylchlorid Farbstoff A 11 Medium: wie A 9 (343,35)	48%	284–286°	ber. C: 69,96% H: 3,82% gef. C: 69,80% H: 4,16% ber. N: 12,24% gef. N: 12,08% rotviolette, stark glänzende Kristalle aus Benzol

Tabelle 2. Einige weitere Farbstoffe mit zwei Aza-anthrachinon-Resten

Kondensation	Ausbeute	Smp.	Analyse/Aussehen
(V) + Terephthaloylchlorid Farbstoff A 2 Medium: o-Dichlorbenzol (578,54)	93 %	zersetzt ab 310°	ber. C: 70,58% H: 3,14% gef. C: 70,28% H: 3,34% dunkelgelbe, seidenartig glänzende Kriställchen aus Dimethylformamid
(V) + 5-Fluorisophthaloylchlorid Farbstoff A 13 Medium: Nitrobenzol (596,54)	84 %	über 360°	ber. C: 68,45% H: 2,87% gef. C: 68,37% H: 2,78% ber. N: 9,39% gef. N: 9,43% hellgelbe Nadelchen aus Dimethylformamid
(V) + 2,5-Dichlor-terephthaloylchlorid Farbstoff A 14 Medium: Nitrobenzol (647,44)	90 %	über 360°	ber. C: 63,07% H: 2,49% gef. C: 62,90% H: 2,52% ber. N: 8,65% gef. N: 8,51% gelbe, watteartige Nadelchen aus o-Dichlorbenzol
(V) + 2,5-Difluor-terephthaloylchlorid Farbstoff A 15 Medium: Nitrobenzol (614,53)	93 %	über 360°	ber. C: 66,45% H: 2,62% gef. C: 66,64% H: 2,60% gelbe, watteartige Kriställchen aus Trichlorbenzol

c) Farbstoffe durch Kondensation zweier Aza-anthrachinon-Körper

Als Beispiel sei hier das «Aza- α , β -anthrimid» (Farbstoff A 20) erwähnt:

Farbstoff A 20

3,0 g (13 mMol) 8-Amino-aza-anthrachinon (V), 3,4 g (14 mMol) 7-Chlor-aza-anthrachinon (IX), etwa 150 g Nitrobenzol, 1,0 g Kupfer-I-chlorid und 3,5 g Natriumacetat wurden während 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Aus der dunkelorange Suspension wurde der Farbstoff nach dem Erkalten mit Alkohol vollständig gefällt, abgenutscht und mit heißem Wasser, Methanol und Aceton gewaschen. Mattschwarzes Pulver. Ausbeute 3,6 g = 62% der Theorie. Eine Probe wurde zweimal aus o-Dichlorbenzol umkristallisiert. Infolge der geringen Löslichkeit wurde nur ein IR-Spektrum aufgenommen. Ketonbanden bei 1675 und 1630 cm^{-1} . Pyridinringbande bei 1055 cm^{-1} .

B-Reihe: Farbstoffe aus 5,8-Diamino-aza-anthrachinon

Farbstoff B 1

2,5 g (10 mMol) (VIII), 3,1 g Benzoylchlorid und etwa 100 g Nitrobenzol wurden während 1½ Std. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten wie bei Farbstoff A 4 aufgearbeitet. Ausbeute an braunschwarzem Rohfarbstoff 2,9 g = 63% der Theorie. Zur Analyse wurde 4mal aus Benzol umkristallisiert

und 24 Std. am HV getrocknet. Glänzende dunkelrote Kristalle vom Smp. 293 bis 294°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ ber. C: 72,47% H: 3,84% N: 9,39%
(447,46) gef. C: 72,46% H: 4,04% N: 9,53%

Zum IR-Spektrumsvergleich wurde eine Probe Indanthrenrot 5 GK 5mal aus Benzol umkristallisiert.

3. Echtheitsprüfungen an den erhaltenen Farbstoffen

Sämtliche Farbstoffe wurden nach üblicher Methode verpastet und auf Ziehvermögen, Nuance und einige Echtheiten untersucht. Für die Prüfung sind wir der Firma J. R. Geigy AG zu großem Dank verpflichtet.

Sämtliche Aza-anthrachinon-Farbstoffe zeigen ein schlechtes Ziehvermögen. Sie lassen sich auch in 8prozentiger Färbung nicht in die Richttypentiefe 1/1 einfärben. Ebenso ist die Lichtechtheit gering. Die Farbstoffe sind auch in dieser Hinsicht wesentlich schlechter als die Vergleichstypen der Anthrachinonreihe. Was die übrigen geprüften Echtheiten anbelangt, so kann festgestellt werden, daß die Aza-anthrachinone in den meisten Fällen ähnliche Werte aufweisen wie die Vergleichsfarbstoffe. Befriedigend sind lediglich die Reib-, Wasser- und Alkaliechtheiten, während bei der Bügelechtheit sogar sehr gute Noten erreicht werden.

Tabelle 3. Einige weitere Farbstoffe der B-Reihe

Kondensation	Ausbeute	Smp.	Analyse/Aussehen
(VIII) + m-Fluorbenzoylchlorid Farbstoff B 2 Medium: Nitrobenzol (483,44)	62 %	293–294°	ber. C: 67,08% H: 3,13% gef. C: 66,89% H: 3,37% ber. N: 8,69% gef. N: 8,55% rotviolette matte Kristalle
(VIII) + m-Methoxybenzoylchlorid Farbstoff B 5 Medium: wie B 2 (507,51)	63 %	244–248°	ber. C: 68,63% H: 4,17% gef. C: 68,79% H: 4,10% rote matte Kristalle

Die Nuancen aller Aza-anthrachinone sind tiefer und trüber als diejenige der Acylamino-anthrachinone, was auf den farbtiefenden Einfluß des Kernstickstoffes zurückzuführen ist.

Die genannten Echtheiten lassen sich, wie die Befunde zeigen, auch durch Einführung von Substituenten nicht wesentlich verbessern.

Faserschädigungsprüfung

Einige der Aza-anthrachinon-Farbstoffe wurden, um den Einfluß des Kernstickstoffes zu studieren, einer Faserschädigungsprüfung unterzogen. Dazu wurden Garnreißproben von ungefärbtem, gefärbtem und belichtetem Material vorgenommen und die Unterschiede in der Reißfestigkeit bestimmt.

Aus den Messungen geht hervor, daß die Farbstoffe mit einem Aza-anthrachinon-Rest ungefähr den gleichen Abfall an Reißfestigkeit ergeben wie der Vergleichsfarbstoff aus der Anthrachinonreihe. Die einfachen Farbstoffe der Aza-Reihe sind daher ebenfalls als Faserschädiger anzusprechen. Bei den Farbstoffen mit zwei Aza-anthrachinon-Resten dagegen ist der Abfall der Reißfestigkeit rund 10mal geringer als beim Vergleichsfarbstoff.

stoff. Hier zeigt sich der schon von M. KUNZ festgestellte Effekt deutlich, daß die Faserschädigung durch Einführung eines Stickstoffatoms in das Anthrachinongerüst auf ein Minimum reduziert wird.

Zusammenfassung

Nach bekannten Methoden der Literatur wurde 1-Aza-anthrachinon dargestellt und in das 8-Amino- sowie 5,8-Diamino-Derivat übergeführt. Diese Zwischenprodukte wurden mit geeigneten Säurechloriden zu Aza-anthrachinon-Küpenfarbstoffen kondensiert. Von diesen wurden einige Echtheiten bestimmt, die mit wenigen Ausnahmen unbefriedigende Werte aufwiesen. Eine Faserschädigungsprüfung ergab, daß die höhermolekularen Farbstoffe dieser Reihe keinen faserschädigenden Einfluß mehr zeigen, während bei den einfachen Farbstoffen keine Verminderung der Schädigung gegenüber den normalen Anthrachinonfarbstoffen festzustellen ist.

Zur Einführung von Heteroatomen in die α -Stellungen von 9,10-Anthrachinon durch Diels-Alder-Synthese

Von P. KNIEL

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

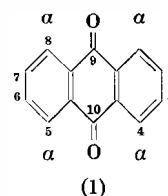
Summary

The problem of introducing hetero atoms into the α -positions of anthraquinone by diene synthesis has received little attention so far. It is briefly discussed for oxygen and chlorine containing dienes and 1,4-naphthoquinone as a dienophile. Properly substituted open chain 1,3-dienes are not well suited for this purpose because their adducts with 1,4-naphthoquinone have a strong tendency to lose the hetero atoms during the course of aromatization. This can be avoided by using five-membered cyclic 1,3-dienes as illustrated by the synthesis of three different anthraquinone derivatives containing chlorine in the α -positions.

1. Allgemeines

Verbindungen, in welchen Anthrachinon (1)¹ in einer oder mehreren der vier α -Stellungen [1,4,5,8] durch Heteroatome substituiert ist, sind einerseits verbreitete Naturprodukte² und werden andererseits in einer Vielzahl

synthetischer Substanzen³ angetroffen, welche vorwiegend als Zwischenprodukte und Farbstoffe Verwendung finden. Der überwiegende Teil der für technische Zwecke hergestellten Produkte wird entweder durch Substitutionsreaktionen am Anthrachinon oder durch Friedel-Crafts-Synthese aus Phthalsäureanhydrid und Benzolderivaten gewonnen. Über ihre Herstellung aus Diels-Alder-Addukten ist bisher wenig bekanntgeworden.



Wir wollen im folgenden die methodische Frage der Einführung von Heteroatomen in die α -Stellungen von Anthrachinon durch Diensynthese unter Beschränkung auf Sauerstoff und Chlor diskutieren. Dabei gehen wir von der Voraussetzung aus, daß das Heteroatom mit dem Dien ins Anthrachinonmolekül eingeführt werden soll.

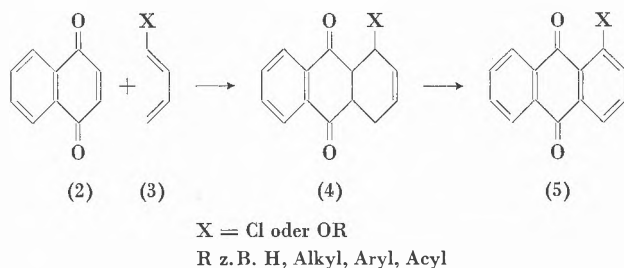
¹ Es handelt sich hier stets um 9,10-Anthrachinon.

² In vielen Fällen sind es glykosidisch gebundene Sauerstoffverbindungen; vgl. z.B. W. KARRER, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe* (exclusive Alkaloide), S. 496–530, Basel/Stuttgart 1958, und R. H. THOMSON, *Naturally Occurring Quinones*, S. 158–256, London 1957.

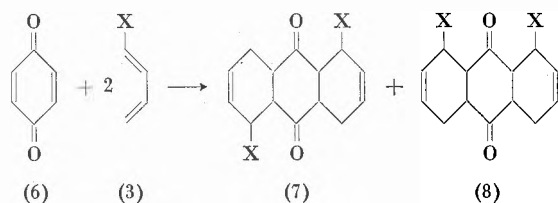
³ J. HOUBEN, *Das Anthracen und die Anthrachinone mit den zugehörigen vielkernigen Systemen*, Leipzig 1929; K. VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. II, New York 1952.

2. Synthesemöglichkeiten mit offenkettigen 1,3-Dienen

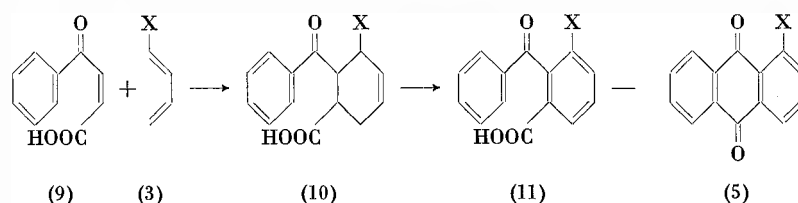
Mit 1,4-Naphthochinon (2) als Dienophil und einem in 1-Stellung durch Sauerstoff oder Chlor substituierten 1,3-Dien (3) führt der Syntheseweg zuerst zu einem hydroaromatischen Diels-Alder-Addukt (4), das durch Dehydrierung zum 1-substituierten Anthrachinonderivat (5) aromatisiert wird.



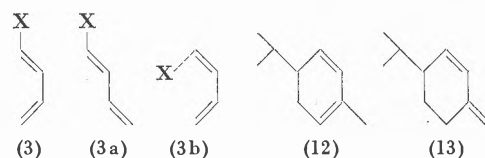
1,4-Benzochinon (6) wird als Dienophil nicht in Betracht gezogen. Es muß zur Herstellung von Anthrachinonderivaten mit zwei Molen Dien umgesetzt werden, was beim Einsatz von (3) ein unerwünschtes Isomerengemisch von (7) und (8) erwarten läßt.



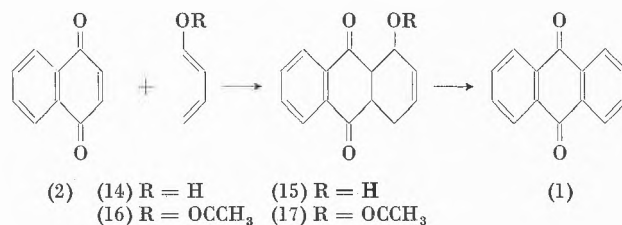
Statt von 1,4-Naphthochinon (2) kann auch von β -Benzoylacrylsäure (9) als Dienophil ausgegangen werden⁴, doch wird der Syntheseweg zu (5) dadurch länger, weil das Addukt (10) nicht nur zu (11) dehydriert, sondern auch noch cyclisiert werden muß.



Damit es zu einer Adduktbildung mit 1,4-Naphthochinon (2) kommt, muß das Dien in der gekrümmten (cisoiden) Konformation (3) und nicht in der gestreckten (transoiden) (3a) vorliegen. Das zeigt sich deutlich bei zyklischen Dienen, indem z. B. von den beiden Terpenkohlenwasserstoffen α - (12) und β -Phellandren (13) nur (12) zur Adduktbildung befähigt ist. Auch spielt die Konfiguration an der das Heteroatom tragenden Doppelbindung des Diens bei der Adduktbildung eine Rolle. Die *trans*-Verbindung (3) reagiert leichter als die *cis*-Verbindung (3b)⁵.



Als das durch Enolisierung von Crotonaldehyd erhältliche Pseudodien 1-Hydroxybutadien (14) mit 1,4-Naphthochinon (2) umgesetzt wurde, entstand nicht das Diels-Alder-Addukt (15), sondern direkt Anthrachinon (1)⁶. Wurde 1-Hydroxybutadien (14) durch 1-Acetoxybutadien (16) ersetzt⁷, so bildete sich wohl das Addukt (17),



das aber bei der Dehydrierung nicht 1-Acetoxyanthrachinon, sondern ebenfalls Anthrachinon (1) ergab⁸. Im gleichen Sinn reagierten auch 1-Alkoxybutadiene⁹ und 1-Diäthylaminobutadien¹⁰. In allen erwähnten Fällen

⁴ Auf diesem Weg wurde z. B. 2,3-Dimethylantrachinon von L. F. FIESER und M. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 1679, hergestellt, das jedoch einfacher aus 1,4-Naphthochinon erhältlich ist nach C. F. H. ALLEN und A. BELL, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 3, S. 310, New York 1955.

⁵ J. G. MARTIN und R. K. HILL, *Chem. Rev.* 61 (1961) 540.

⁶ O. NICODEMUS, H. VOLLMANN und F. SCHLOFFER (IG Farbenindustrie AG), DRP 715 201 (1941).

⁷ H. VOLLMANN, F. SCHLOFFER und W. OSTROWSKI (IG Farbenindustrie AG), DRP 739 438 (1943).

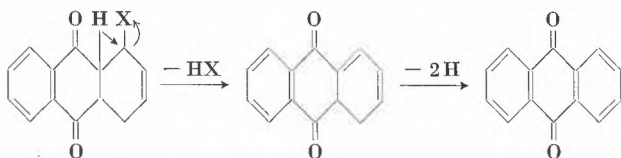
⁸ Die Abspaltung des mit dem Dien ins Anthrachinongerüst eingeführten Sauerstoffs konnte nach der Trennung des Isomerengemisches beim Addukt von 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon und 1-

Acetoxybutadien bei äußerst geringer Gesamtausbeute dadurch teilweise vermieden werden, daß das Addukt zuerst ins entsprechende Tetrol übergeführt wurde (LiAlH₄), das nach der Oxydation (MnO₂) und Acetylierung zu 1,8-Diacetoxyanthrachinon führte. H. H. INHOFFEN, H. MUXFELDT, H. SCHAEFER und H. KRÄMER, *Croat. Chem. Acta* 29 (1957) 329; *Chem. Abstr.* 53 (1959) 16 087; *Chem. Zbl.* 131 (1960) 15 028.

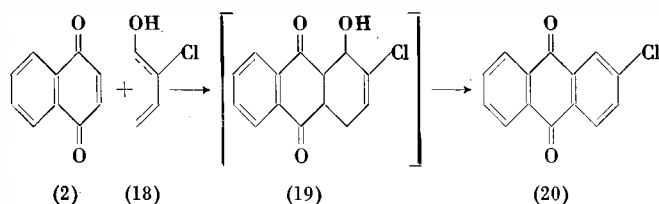
⁹ W. FLAIG, *Liebigs Ann. Chem.* 568 (1950) 1.

¹⁰ W. LANGENBECK, O. GÖDDE, L. WESCHKY und R. SCHALLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75 (1942) 232. Hier wird auch nachgewiesen, daß der Umsatz von 1,4-Naphthochinon mit dem durch Zusatz von wenig Piperidin enolisierten Crotonaldehyd zu Anthrachinon über 1-Piperidino-butadien verläuft.

trat eine Abspaltung des Substituenten in der α -Stellung des Anthrachinongerüstes ein, die von der unter Dehy-



drierung erfolgenden Aromatisierung gemäß obenstehendem Schema begleitet war. Bei dieser β -Eliminierung handelt es sich um eine unerwünschte Nebenreaktion, was natürlich dann nicht der Fall ist, wenn kein Substituent in die α -Stellung des Anthrachinons eingeführt werden soll, wie bei der Herstellung von 2-Chloranthrachinon (20) über das unbeständige Addukt (19) aus enolisiertem α -Chlorcrotonaldehyd (18) und 1,4-Naphthochinon (2)^{6, 11}.



Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß offenkettige 1,3-Diene zur Einführung von Sauerstoff in die α -Stellung von Anthrachinon praktisch nicht geeignet sind. Gleiches gilt auch in bezug auf Chlor, da eine Adduktbildung von 1,4-Naphthochinon und 1-Chlorbutadien nicht gelang¹², und die Synthese von 1-Chloranthrachinon oder von α -Polychloranthrachinonen unter Verwendung höher chlorierter, offenkettiger 1,3-Diene nach unserem Wissen nicht bekannt wurde.

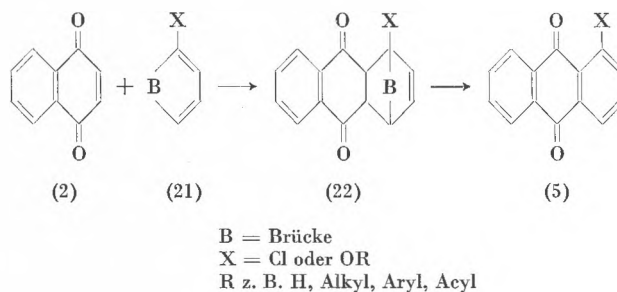
3. Vorteile der Fünfring-1,3-diene

Für den vorgesehenen Zweck sind Fünfring-1,3-diene hauptsächlich aus folgenden drei Gründen besser geeignet als offenkettige:

- Es liegt nur die für eine Adduktbildung notwendige gewinkelte Anordnung der Doppelbindungen vor;
- cis-trans*-Isomerie ist ausgeschlossen;
- Eliminierungen, wie sie bei den offenkettigen Dienen auftreten, würden gegen die Regel von BREDT verstoßen.

Neben diesen Vorteilen gegenüber den offenkettigen Dienen ergibt sich der Nachteil, daß mit zyklischen Dienen zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 des Anthra-

chinongerüstes (1) eine Brücke eingeführt wird, welche entweder abgespalten oder geöffnet werden muß. Formal führt untenstehender Syntheseweg zum 1-substituierten Anthrachinonderivat (5), wobei 1,4-Naphthochinon (2) zuerst mit einem durch X substituierten Fünfring-1,3-dien (21) zum hydroaromatischen Diels-Alder-Addukt (22) umgesetzt wird, das von der Brücke befreit und aromatisiert werden muß.



Theoretisch sollte das Ziel auch mit bisher nicht beschriebenen Addukten von 1,4-Naphthochinon (2) und unsubstituierten, heterozyklischen Fünfringdienen erreichbar sein: beispielsweise entsteht bei Verwendung von Furan¹³ als Dien durch Öffnung der Sauerstoffbrücke 1-Hydroxyanthrachinon oder eines seiner Hydrierungsprodukte, welche teilweise zur Synthese von weiteren Anthrachinonderivaten mit Heteroatomen in den α -Stellungen geeignet sind¹⁴.

Das aus Hexachlorcyclopentadien¹⁵ durch Umsatz mit Kaliummethylat leicht erhältliche 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (23) konnte mit 1,4-Naphthochinon (2) überraschend glatt ins Diels-Alder-Addukt (24) übergeführt werden¹⁶, aus dem sich auf einfache Weise drei α -chlorierte Anthrachinonderivate (26–28) herstellen ließen. Bei der Behandlung des Adduktes (24) mit Jodwasserstoff in Eisessig entstand mit einer Ausbeute von 75% die neue Verbindung 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (26)¹⁷, welche mit Chromtrioxid zu 84% in 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (27) übergeführt werden konnte, das bisher aus Tetrachlorphthal-säureanhydrid und Benzol nur in schlechter Ausbeute zugänglich war¹⁸. 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (27) wurde in geringer Menge (30%) auch durch Erwärmen des Adduktes (24) mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließende Oxydation erhalten¹⁹. Durch Einwirkung

¹³ Furan reagiert nur mit besonders aktiven Dienophilen, wie z.B. Maleinsäureanhydrid. Pyrrol und Thiophen geben keine Diels-Alder-Addukte; vgl. K. ALDER, *Experientia, Suppl. II* (1955) 105.

¹⁴ K. ZAHN und H. KOCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71 (1938) 172.

¹⁵ Hexachlorcyclopentadien ist ein technisch vielseitig verwendetes Produkt und dient hauptsächlich zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln; vgl. z.B. H.E. UNGNADE und E.T. MCBEE, *Chem. Rev.* 58 (1958) 249–320, und F. RUNGE, H. BENDIX und H. BREUER, *Chem. Techn.* 16 (1964) 203–8.

¹⁶ CIBA Aktiengesellschaft, Belg. P. 614313 (1962).

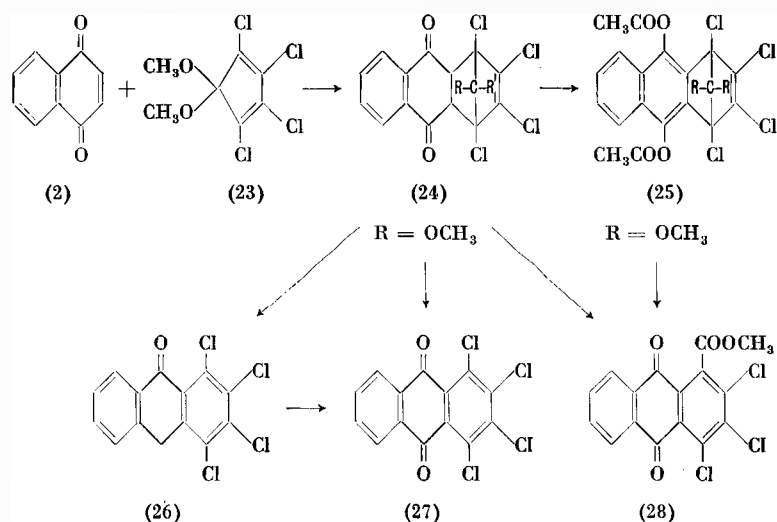
¹⁷ CIBA Aktiengesellschaft, E.P. 960799 (1964).

¹⁸ G. KIRCHER, *Liebigs Ann. Chem.* 238 (1887) 338, 344.

¹⁹ P. KNIEL, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 492.

¹¹ Die Synthese von 2-Chloranthrachinon unter Verwendung von 2-Chlorbutadien anstelle von α -Chlorcrotonaldehyd erfolgte durch W.H. CAROTHERS, I. WILLIAMS, A.M. COLLINS und J.E. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 4206.

¹² D.D. COFFMAN und W.H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 2043.



von Brom ließ sich das Addukt (24) zu 84% in den bisher nicht beschriebenen 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäuremethylester (28) überführen²⁰, der auch aus dem leicht zugänglichen Dienolacetat (25) durch Oxydation mit Chromtrioxid in Eisessig entstand (Ausbeute 72%)²¹.

In dieser kurzen Übersicht erörtern wir die Frage der präparativen Möglichkeiten zur Herstellung von

Anthrachinonverbindungen mit heteroatomigen Substituenten in den α -Stellungen durch Diels-Alder-Synthese aus 1,4-Naphthochinon und geeignet substituierten 1,3-Dienen. Am Beispiel offenkettiger 1,3-Diene wurde auf die für eine Adduktbildung notwendigen Voraussetzungen hingewiesen und besonders an sauerstoffhaltigen Verbindungen gezeigt, daß der einzuführende Substituent bei der Aromatisierung der Diels-Alder-Addukte leicht abgespalten wird. Für die postulierte Verwendbarkeit von Fünfring-1,3-dienen spricht die angegebene Synthese von drei α -chlorierten Anthrachinonderivaten.

²⁰ CIBA Aktiengesellschaft, E.P. 964482 (1964).

²¹ P. KNIEL, in Vorbereitung.

Mécanismes réactionnels de la synthèse des thiacyanines mésométhylsubstituées

Par H. LARIVÉ, R. DENNILAULER et R. BARALLE

Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé S.A., Vincennes (France)

Introduction

La chimie des thiacyanines a pris son essor en 1928¹. Elle a fait l'objet de nombreuses investigations tant dans le domaine pratique que dans son interprétation théorique². Cependant, aucune explication cohérente de l'ensemble des phénomènes qu'elle implique n'a été rapportée jusqu'à maintenant.

Au cours d'études effectuées dans le cadre plus général de la chimie des colorants sensibilisateurs, nous som-

mes parvenus à dégager les principaux facteurs intervenant dans ces synthèses^{3,4,5}.

Sans entrer dans le détail de mécanismes multiples et complexes, nous discutons plus particulièrement ici deux voies d'accès relatives aux thiacyanines mésométhylsubstituées et nous précisons simplement le rôle de l'anhydrobase, sa relation avec la basicité du milieu et la nature du sel quaternaire, ainsi que le rôle du dérivé β -alcoxyalcène.

¹ F.M. HAMER, *J. Chem. Soc.* 1928, 3160.

² K. TAKI et Y. HISHIKI, *Rep. Sci. Res. Inst. (Japan)* 33 (1957) 350.

³ H. LARIVÉ et R. DENNILAULER, *Congrès International de Chimie Industrielle, Liège 1958*, Communication n° 1918.

⁴ J. METZGER, H. LARIVÉ, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. Chim.* 1964, 2879.

⁵ J. METZGER, H. LARIVÉ, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. Chim.* 1964, 2888.

Historique

HAMER¹ obtint des thiocarbocyanines mésométhyl-substituées en étendant à l'*o*-acétate d'éthyle l'emploi de l'*o*-formiate qui conduisait aux cyanines triméthiniques à partir des sels quaternaires. La pyridine fut choisie comme milieu solvant et permit en même temps d'obtenir d'excellents rendements.

Si cette méthode constitue encore maintenant une méthode pratique d'obtention des carbocyanines en général, on s'aperçut qu'il n'est pas indifférent de mettre en œuvre n'importe quel sel quaternaire, iodure ou tosylate par exemple, sans parler de la nature de l'hétérocycle quinolinium, naphthothiazolium, benzoxazolium.

Ulérieurement, BROOKER et WHITE⁶ mirent en évidence, d'une façon assez surprenante à l'époque, que le seul sel quaternaire de méthyl-2 benzothiazolium était susceptible de fournir des thiocarbocyanines mésométhyl-substituées. Le rendement faible dans la pyridine était considérablement amélioré par la présence de base organique plus forte, telle la pipéridine ou la triéthylamine.

Par la suite, OGATA^{7,8} utilisa pour cette synthèse de l'acétate de potassium, du propionate de potassium, voire même du benzoate dans l'anhydride acétique et obtint la seule substitution méthyle de la chaîne méthinique en position méso.

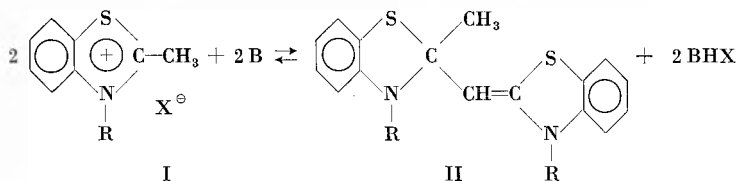
Il est évident que toutes ces réactions ont un lien commun. Le carbone central de la chaîne méthinique ne peut provenir que de la coupure d'une molécule du sel quaternaire initial par un mécanisme inconnu.

Il ressort également de la comparaison des deux synthèses d'HAMER et de BROOKER-WHITE, que l'*o*-acétate d'éthyle n'est pas indispensable (sauf pour l'obtention de meilleurs rendements). Donc, les mécanismes et les étapes de ces réactions doivent être différents. Les conditions de formation de l'anhydrobase, sa structure et sa réactivité qui ont été explicitées^{4,5,9} fournissent une réponse logique à ces questions restées en suspens.

Conditions de formation de l'anhydrobase

Selon la présence ou l'absence d'une base organique plus forte que la pyridine, BROOKER et WHITE constatèrent des différences significatives dans les rendements en thiocarbocyanine. C'est que dans le premier cas, l'anhydrobase se forme de façon quasi quantitative, dans le second il ne s'en forme qu'une très faible quantité.

De même que dans toute solution organique basique de sel quaternaire, la première phase de la réaction de BROOKER-WHITE se caractérise par un équilibre entre deux bases (pyridine et anhydrobase) et leurs deux acides conjugués (ion pyridinium et sel quaternaire):



On comprend que la mise en œuvre d'une base plus forte déplace l'équilibre vers l'anhydrobase et que la nature de l'anion X ainsi que la concentration conditionnent cet équilibre.

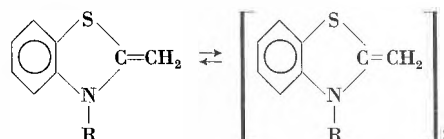
Des mesures spectrophotométriques font apparaître par exemple que, pour une concentration de 10^{-4} mol. l^{-1} dans la pyridine, 50 % de sel quaternaire tosylate de méthyl-2 benzothiazolium sont transformés en anhydrobase; à une concentration 10 fois plus forte il n'y en a plus que 20 %.

Dans l'alcool à froid, pour les mêmes concentrations, en présence de triéthylamine, il n'y a que de l'anhydrobase sans quantité décelable de sel quaternaire.

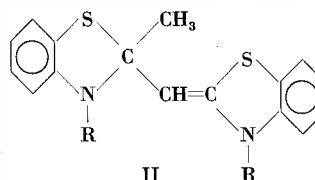
La structure et la réactivité de cette anhydrobase expliquent également de façon significative la deuxième phase de la réaction de BROOKER-WHITE.

Structure et réactivité de l'anhydrobase

On a démontré par la RMN ainsi que par l'observation des spectres U.V. que la «base méthylène» isolée ou présente en solution ne possédait pas une structure simple, soit monomère, soit dimère,



mais était en fait une benzothiazoline énamine ayant un méthyle sur le noyau benzothiazoline (9):



C'est ce méthyle qui deviendra ultérieurement le substituant en méso de la chaîne méthinique.

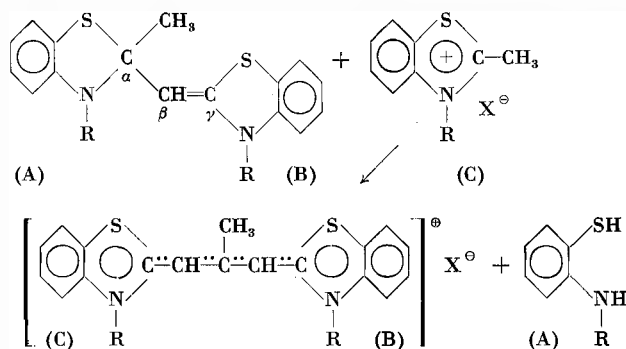
Le schéma suivant illustre la réaction globale où l'attaque se fait sur le carbone α avec ouverture de la liaison $-S-C-$ du noyau benzothiazoline A:

⁶ L. G. S. BROOKER et F. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 37 (1935) 547.

⁷ T. OGATA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 11 (1936) 262.

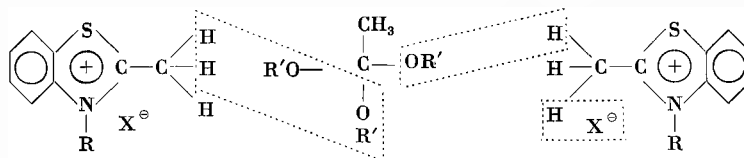
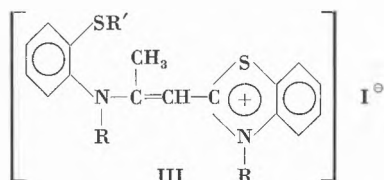
⁸ T. OGATA, *Proc. Imp. Acad. Tokyo* 13 (1937) 360.

⁹ J. METZGER, H. LARIVÉ, E. VINCENT et R. DENNILAULER, *J. Chim. Physique* 60 (1963) 944.

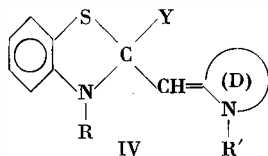


Les preuves susceptibles d'être rapportées à l'appui de ce mécanisme sont au nombre de trois :

1. La même quantité de thiocarbocyanine est obtenue soit que l'on mette en œuvre trois molécules de sel quaternaire, soit une molécule de sel quaternaire et une molécule d'anhydrobase préalablement préparée.
2. La sensibilité particulière du noyau benzothiazoline et sa facile ouverture ont été montrées à partir de la triméthyl-2,2,3-benzothiazoline⁴ sous l'effet d'un iodure d'alcoyle, d'un méthyle ou méthylène réactif. Par ailleurs, ce comportement explique aussi la réaction de KIPRIANOV¹⁰ où l'addition d'un iodure d'alcoyle sur II conduit à III :

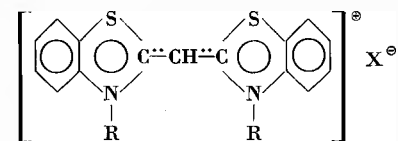


3. Enfin, des anhydrobases mixtes ont été synthétisées⁴ dans lesquelles le -CH₃ fixé sur le carbone α du noyau benzothiazoline est remplacé par un proton ou un groupe phényle :



Selon la nature du noyau D, selon la nature du substituant Y la mise en œuvre de ces anhydrobases avec d'autres sels quaternaires aboutit à des carbocyanines symétriques ou asymétriques possédant la substitution Y en méso dans la chaîne méthinique. Cette réaction que l'on peut appeler « réaction de BROOKER-WHITE généralisée » s'effectue avec des rendements comparables à ceux obtenus par ces auteurs.

Au cours de la réaction de BROOKER, en même temps qu'il se forme la thiocarbocyanine, une autre réaction a lieu. Une molécule de sel quaternaire attaque l'anhydrobase au niveau du carbone γ pour donner la thiocyanine symétrique⁵:



Ainsi, chaque fois qu'un sel quaternaire de méthyl-2-benzothiazolium est mis à réagir en milieu alcalin, il y a apparition simultanée de la thiocarbocyanine symétrique et de la thiocyanine symétrique. Ce colorant représente 5 à 10% du colorant principal.

La synthèse d'Hamer

Elle est en fait extrêmement complexe s'il est relativement facile d'en démêler l'étape essentielle. Dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut proposer un ordre d'importance relative aux réactions secondaires susceptibles de se produire.

De toute façon, le schéma classique n'a évidemment aucune probabilité de représenter la réalité. Il ne saurait y avoir attaque simultanée de deux molécules de sel quaternaire sur une seule molécule d'o-ester avec enlèvement d'une molécule d'hydracide :

Rôle de l'anhydrobase

Le sel quaternaire en présence de pyridine peut conduire à l'anhydrobase et par réaction ultérieure sur cette anhydrobase au colorant. C'est la réaction de BROOKER-WHITE. Elle semble très peu importante étant donné la faible basicité de la pyridine.

- L'o-ester peut jouer le rôle d'accepteur d'hydracide, surtout avec les sels quaternaires halogénés et fournir lui-même l'anhydrobase. On revient encore à la réaction de BROOKER-WHITE.
- L'anhydrobase pourrait réagir sur l'o-ester, mais elle n'est pas réactive.

Rôle du dérivé β-alcoxyalcène

En réalité, tout semble indiquer que la première phase, et de loin la plus importante, de la synthèse se caractérise par la condensation d'une molécule de sel quaternaire sur une molécule d'o-acétate d'éthyle avec élimination d'une molécule d'alcool.

¹⁰ A. I. KIPRIANOV et F. S. BABICHEV, Zh. Obshch. Khim. 20 (1950) 145.

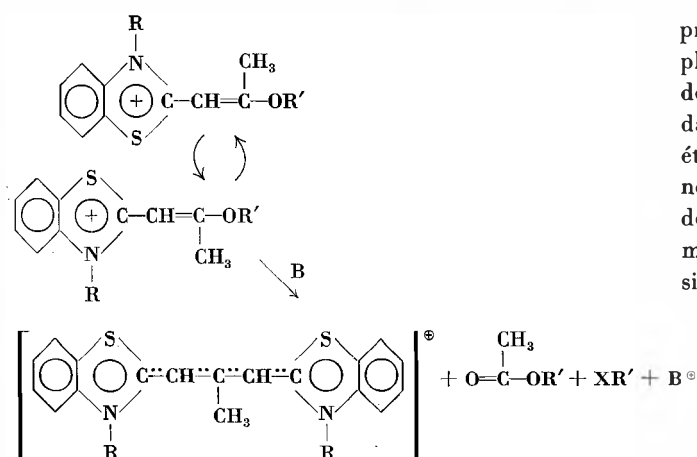
Ce dérivé β -alcoxyalcène est accessible à partir de cétoéthylène¹¹.

En milieu pyridinique, cette réaction est quasi immédiate, mais se trouve masquée par l'apparition simultanée de colorant.

En milieu neutre, ou acide¹² tel que les phénols, il n'en est pas de même et le dérivé β -alcoxyalcène peut être séparé au bout d'un laps de temps mesurable avec d'excellents rendements sous un état de pureté suffisant.

Sa réactivité en présence d'une base organique est considérable et s'exerce suivant trois directions différentes qui aboutissent d'ailleurs au même colorant.

Une molécule est susceptible de se condenser sur elle-même, en milieu organique basique avec élimination d'ester acétique suivant le schéma :



¹¹ N.N.SVECHNIKOV et coll., *C. R. Acad. Sci. URSS* 88 (1953) 281.

¹² H. LARIVÉ et H. GEIGER, *Br. français* n° 1170394.

Cette réaction se fait d'autant mieux que le milieu est plus basique (triéthylamine).

C'est d'ailleurs la réaction principale dans la plupart des cas lorsqu'on a affaire à un noyau différent du benzo-thiazole, naphthothiazole par exemple.

La condensation de ce dérivé β -alcoxyalcène sur une deuxième molécule de sel quaternaire constitue la deuxième possibilité. Lorsqu'il s'agit d'un sel quaternaire de nature différente, on aboutit à une thiacarbocyanine asymétrique.

Enfin, le dérivé β -alcoxyalcène réagit directement sur l'anhydrobase présente dans le milieu réactionnel.

Il y a donc au total cinq réactions différentes qui, à partir des trois produits de départ : sel quaternaire, *o*-ester et pyridine, conduisent à la thiacarbocyanine mésométhylsubstituée dans la synthèse d'HAMER.

Nous avons finalement constaté d'un point de vue pratique que l'utilisation d'un solvant acide comme le phénol associé à la triéthylamine comme agent de condensation basique permet une plus grande souplesse dans la conduite de ces synthèses. En respectant les étapes successives de formation des intermédiaires et en ne mettant en œuvre que les quantités stœchiométriques des produits réagissant, les rendements sont généralement supérieurs à ceux fournis par la méthode classique¹².

En définitive, si l'anhydrobase joue un rôle essentiel dans la synthèse de BROOKER-WHITE, dans la synthèse d'HAMER, elle intervient certainement d'une façon plus discrète. C'est à partir du dérivé β -alcoxyalcène que la thiacarbocyanine se forme de façon prépondérante.

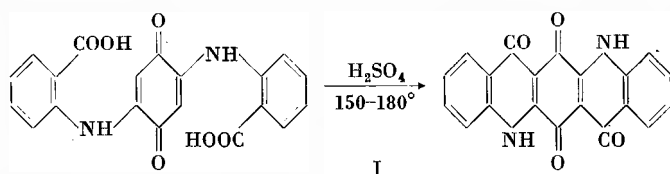
Cyclisation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique (3,6) en *trans*-quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)

Par ANDRÉ PUGIN et JOST VON DER CRONE

Laboratoires de Recherches, Section Pigments, Geigy S.A., Bâle

1. Introduction

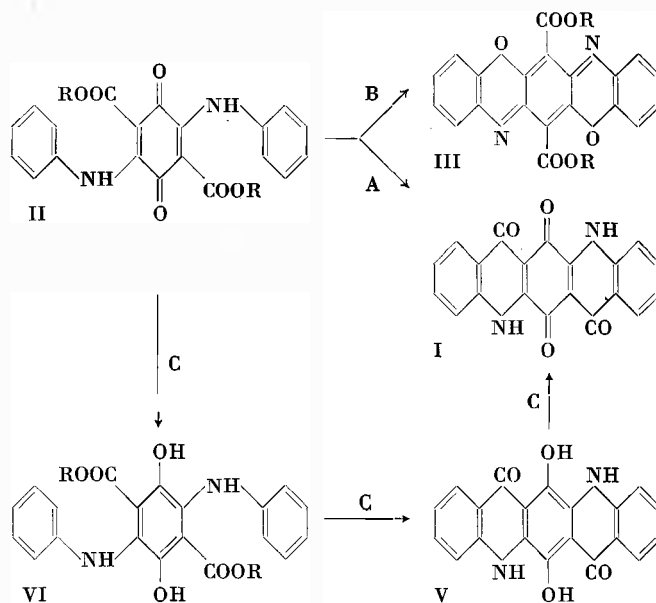
Jusqu'il y a peu de temps, la seule méthode de préparation décrite des *trans*-quinacridone-quinones linéaires, connues aussi sous le nom de 1,4,9,4'-tétraoxo-1,4,9,10,1',4'-hexahydroquinolino-2',3',2,3-acridines (I) partait de produits d'addition de la benzoquinone-(1,4) avec des dérivés de l'acide anthranilique qu'on cyclisait dans l'acide sulfurique concentré^{1, 2, 3, 4}.



Fin 1962, au moment où nous nous apprêtons à breveter le même objet a paru une demande de brevet de la BASF⁵ nous précédant et préconisant la cyclisation en solvants organiques entre 230 et 270° des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) (II) en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) – linéaires I – (réaction A). – Cette nouvelle méthode a l'avantage d'être beaucoup plus générale, de simples amines étant plus facilement accessibles que les dérivés de l'acide anthranilique, de donner de meilleurs rendements et des produits plus purs que la méthode déjà connue.

De notre côté, nous avons encore remarqué que certains esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) peuvent aussi se cycliser en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10) (III) (réaction B)⁶. Nous avons constaté l'existence de cas-limites où la cyclisation conduit aussi bien à des *trans*-quinacridone-quinones linéaires I qu'à des triphène-dioxazines III. Enfin nous avons trouvé qu'on

peut préparer des *trans*-quinacridone-quinones linéaires en cyclisant, non pas la quinone II mais l'hydroquinone correspondante IV en *trans*-quinacridone-hydroquinone qu'on oxyde ensuite en *trans*-quinacridone-quinone⁷ (réaction C). Cet artifice permet dans certains cas la préparation de *trans*-quinacridone-quinones impossibles à obtenir selon la réaction A.



Nous nous proposons de montrer ici quelles sont les conditions qui président à la formation de I et de III à partir de II selon les réactions A, B et C, de décrire certains dérivés de la *trans*-quinacridone-quinone et de la *trans*-quinacridone-hydroquinone linéaire ainsi que de la triphène-dioxazine, enfin d'apporter un élément éclairant le mécanisme de la cyclisation des triphène-dioxazines.

2. Modes de cyclisation

Le mode de cyclisation A consiste en une condensation d'un reste carboxylique avec un reste aromatique. Le mode de cyclisation B consiste soit dans une condensation entre un groupement hydroxylique et un reste aromatique par oxydation et formation d'eau, soit dans une

¹ A. WEISSBERGER, *Heterocyclic Compounds. Acridine*, Interscience Publishers, Inc., New York 1956, p. 329.

² SHARVIN, *J. Russ. Physic. Chem. Soc.* 47 (1915) 1260; *Chem. Zbl.* 1916 (II) 16.

³ W. ST. LESNIAŃSKI, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 51 (1918) 695.

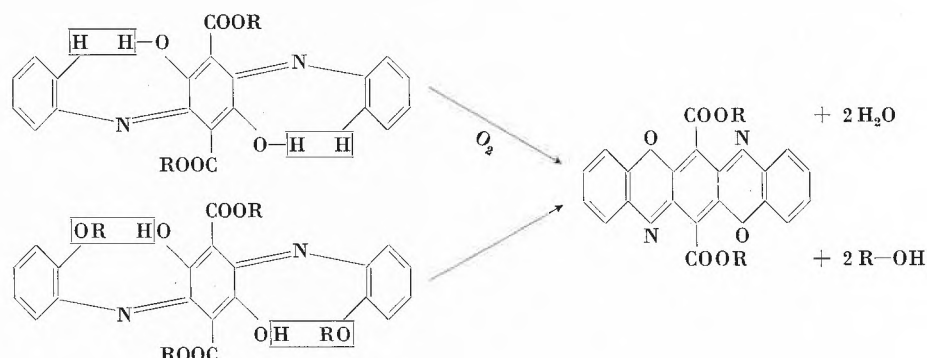
⁴ R. M. ACHESON et B. F. SANSOM, *J. Chem. Soc.* 1955, 4440.

⁵ DAS 1140300, priorité allemande, 25 juin 1960, BASF.

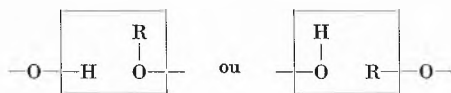
⁶ U.S. Pat. 3130195, priorités suisses, 19 mai 1961; 17 avril 1962, Geigy.

⁷ Brevet français 1365773, priorité suisse, 9 août 1962, Geigy.

condensation entre un groupement hydroxylique et un reste d'éther avec élimination d'alcool, la quinone réagissant vraisemblablement sous sa forme tautomère de quinone-imine ou *dianile* – terme que nous nous permettrons d'utiliser dorénavant pour désigner les produits de formule II.



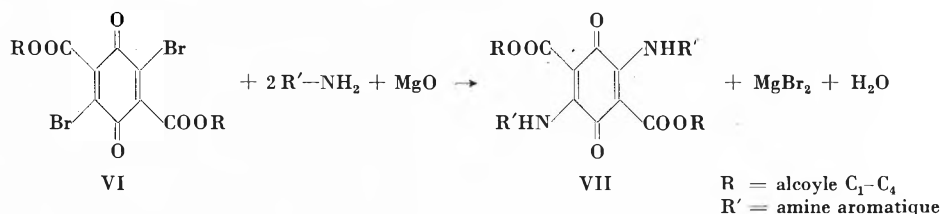
La question peut se poser de savoir si l'élimination du dérivé hydroxylé, l'alcool ou le phénol R-OH, se fait selon le mécanisme



Certains indices que nous exposerons au chapitre 6.3 nous font pencher pour la première hypothèse.

3. Préparation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) ou dianiles

Cette préparation est connue^{5, 6, 8} et s'effectue par condensation de deux moles d'amines aromatiques primaires avec une mole d'un ester de l'acide 2,5-dichloro- ou dibromo-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) en présence d'un tampon – acétate de sodium ou oxyde de magnésium – dans un alcool :



Les rendements sont en général excellents et les dianiles isolés sont purs. Ils possèdent des points de fusion ou de décomposition définis.

Pour permettre une condensation selon A ou B, les amines utilisées R'-NH₂ doivent porter en *ortho* du groupement aminogène un hydrogène ou un reste d'éther ; nous ne considérons pas dans cet exposé les amines portant en *ortho* un groupement hydroxylique.

4. Conditions de cyclisation des dianiles

Nos observations quant aux conditions de cyclisation des dianiles peuvent se résumer ainsi : aussi bien pour la réaction A que pour B la cyclisation est thermique.

En règle générale, la cyclisation en *trans*-quinacridone-quinones selon A se fait à partir de 200°, de préférence entre 230 et 270° ; substituants et catalyseurs n'ont généralement pas un effet directement déterminant sur la température de cyclisation.

La cyclisation en triphène-dioxazine selon B s'effectue à des températures variant entre 100 et 250° ; cette température de cyclisation est, elle, influencée par des catalyseurs et directement subordonnée à la nature et à la position des substituants dans les noyaux aromatiques de II.

Si la température de cyclisation en triphène-dioxazine est suffisamment basse pour exclure la formation de *trans*-quinacridone-quinones linéaires on obtiendra des triphène-dioxazines pures. Si la température de cyclisation en triphène-dioxazines est beaucoup plus élevée que celle des *trans*-quinacridone-quinones linéaires on obtiendra des *trans*-quinacridone-quinones linéaires pu-

res. S'il n'y a pas de différence entre les températures de cyclisation selon les modes A et B, ces deux modes de cyclisation entrent en concurrence et l'on obtiendra des mélanges de *trans*-quinacridone-quinones linéaires et de triphène-dioxazines.

⁸ A. HANTZSCH et A. ZECKENDORF, Ber. dtsch. chem. Ges. 20 (1887) 1312.

Les facteurs suivants sont déterminants de la facilité avec laquelle s'effectue la cyclisation en triphène-dioxazine:

1. Présence d'un hydrogène actif en position *ortho* de la fonction amine des deux restes aromatiques en II,
– par hydrogène actif nous entendons ici un hydrogène qui soit facilement remplaçable par un reste azoïque.
2. Présence en cette même position *ortho* d'un reste d'éther.
3. Présence des catalyseurs acides habituels favorisant la cyclisation en triphène-dioxazine.

A ces facteurs favorisant la formation des triphène-dioxazines correspond l'absence de ces mêmes facteurs qui, elle, inversement favorise la formation des *trans*-quinacridone-quinones linéaires, du simple fait qu'on exclue pratiquement la possibilité de formation des triphène-dioxazines.

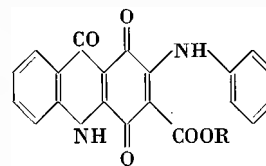
Notons que la nature de R en II – R pouvant être un reste aliphatique de C₁ à C₄ – ne joue pratiquement pas de rôle dans la cyclisation.

5. Cyclisation des dianiles VII en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires

Les dianiles de formule générale VII dérivés des amines aromatiques R' les plus variées, à condition qu'elles soient exemptes d'un hydrogène actif en *ortho*, se laissent cycliser selon A en *trans*-quinacridone-quinones linéaires par simple chauffage d'une à deux heures vers 230–270° dans des solvants organiques inertes.

On peut aussi les cycliser par chauffage prolongé (environ 20 h) dans des solvants à 200–210°. Généralement les rendements sont bons et les produits purs. A noter que sauf exception un reste méthoxylique ou éthylique en position *ortho* de l'amine R' formant le dianile n'empêche pas la formation des *trans*-quinacridone-quinones linéaires. L'exception mentionnée se rapporte aux 1-amino-2,5-dialcoxy-4-acylaminobenzènes qui, tout comme les 1- et 2-aminonaphtalines forment avec VI des dianiles qui se cyclisent, même en l'absence de catalyseurs acides et à des températures relativement basses (150–170°) en dérivés de la triphène-dioxazine.

La présence de groupes favorisant par trop la formation de triphène-dioxazines étant exclue, les substituants de l'amine R' du dianile VII n'influencent en général pratiquement pas la température de cyclisation selon A, à quelques exceptions près toutefois: il suffit par exemple de chauffer le dianile formé à partir du 1-aminobenzène-2,4-dithiophényléther pendant 1½ h à 200–205° dans le trichlorobenzène pour former la *trans*-quinacridone-quinone XIX avec un rendement de 80% de la théorie. Sous ces mêmes conditions on obtient généralement avec d'autres dianiles des produits monocondensés⁵ du type:



qu'on peut cycliser en *trans*-quinacridone-quinone linéaire en prolongeant le temps ou en élevant la température de réaction.

Ayant relevé cette exception nous ne nous étendrons pas plus sur cette cyclisation déjà décrite⁵; nous nous bornerons à caractériser quelques *trans*-quinacridone-quinones linéaires préparées par chauffage des dianiles dans le 1-chloronaphtalène à 230–240° pendant 3 h (tableau 1). Nous ferons remarquer que la question de savoir si la cyclisation de dianiles dont les amines sont substituées en *méta*, par exemple X et XIV s'effectue en *ortho* ou en *para* du substituant *méta* n'a pas été examinée.

Les *trans*-quinacridone-quinones linéaires sont des produits colorés très peu solubles dans les solvants organiques habituels, ce qui explique qu'on n'ait pas pu en déterminer avec précision les λ_{max} dans la diméthylformamide. C'est la raison pour laquelle nous donnons les λ_{max} et les $\log \epsilon_{max}$ de leur solution sulfurique dont la coloration est par ailleurs beaucoup plus caractéristique que celle, presque uniformément bleue, des triphène-dioxazines. Leur cuve est très peu soluble. Ils peuvent être utilisés tels quels ou à l'état de complexes métalliques comme pigments^{5,9} ou comme produits de départ dans la préparation des *trans*-quinacridones^{10,11,12}.

6. Cyclisation des dianiles VII en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)

En principe tout dianile dont les restes aromatiques portent en *ortho* de la fonction amine un hydrogène ou un reste d'éther est susceptible de se cycliser en triphène-dioxazine. Il suffit de chauffer le dianile à une température suffisamment élevée, le cas échéant en présence d'oxydants ou de catalyseurs libérant des acides (H₂SO₄ conc., SOCl₂¹³, AlCl₃-pyridine, chlorures d'acides aromatiques, etc.) et que le dianile ou la triphène-dioxazine formée ne se décompose pas sous les conditions utilisées. Dans le cas particulier des dianiles de formule générale VII, où la cyclisation peut se faire concurremment selon A ou B, si l'on veut obtenir des triphène-dioxazines l'on doit choisir les amines formant le dianile et utiliser éventuellement des catalyseurs acides ayant pour effet d'abaisser la température de cyclisation en triphène-dioxazine tout en n'influençant pas la forma-

⁹ U.S. Pat. 3121718, priorité USA, 18 juin 1962, Du Pont.

¹⁰ DAS 1178159, priorité allemande, 8 avril 1960, BASF.

¹¹ Brevet belge 609423, priorité allemande, 22 octobre 1960, BASF.

¹² Brevet belge 606764, priorité allemande, 31 juillet 1961, BASF.

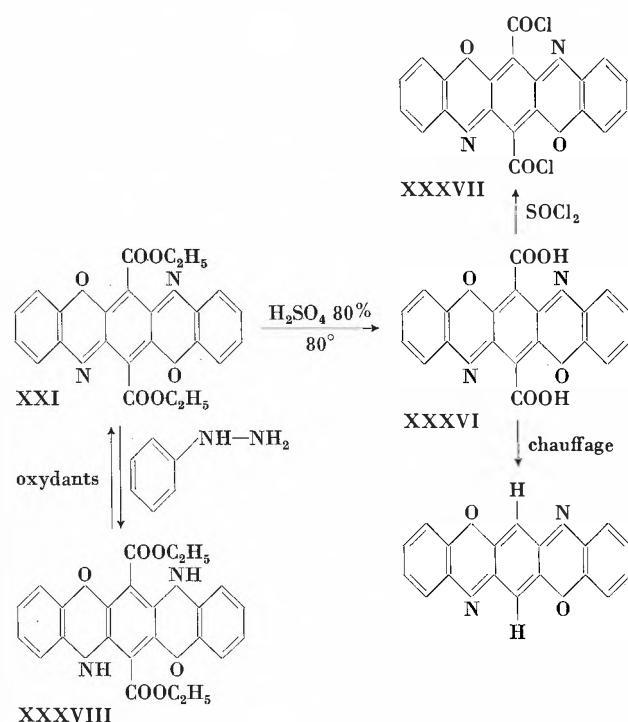
¹³ Brevet belge 594193, priorité suisse, 19 août 1959, Ciba.

tion de *trans*-quinacridone-quinones linéaires. Ainsi, il ne suffit pas que l'amine porte en *ortho* un hydrogène; en-core faut-il que cet hydrogène soit actif comme il l'est dans les 1- et 2-aminonaphtalènes; il ne suffit pas que l'amine porte en *ortho* un reste d'éther, il faut presque toujours utiliser des catalyseurs acides qui activent la scission de l'éther. Si l'on tente de cycliser des dianiles dérivés de l'aniline, des chloranilines ou des toluidines, l'on n'obtient, même en présence de catalyseurs, que des traces de triphène-dioxazines, décelables par chromatographie. Si l'on force la réaction et que l'on élève la température on obtient des *trans*-quinacridone-quinones.

Bref, l'on choisira des amines portant en *ortho* de la fonction amine un hydrogène actif ou un reste d'éther, l'on utilisera les catalyseurs acides favorisant la cyclisation en triphène-dioxazine et l'on évitera les températures de réaction au-dessus de 200°C vers lesquelles commencent à se former les *trans*-quinacridone-quinones. Le tableau 2 décrit une série de dérivés d'esters éthyliques de l'acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10), ainsi que les conditions de leur cyclisation. Les quantités de chlorures d'acide utilisés comme catalyseurs ont été de 3 moles par mole de dianile; les condensations ont été effectuées dans 10 parties de solvant pour 1 partie de dianile.

6.1. Propriétés des esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)

Ces dérivés ont pour la plupart des propriétés pigmentaires et les nuances obtenues, qui se distinguent par leur pureté et leur intensité, varient suivant la substitution de l'orangé au bleu. Leur solution dans l'acide

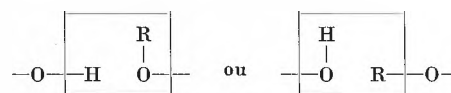


sulfurique concentré est bleue pour tous les dérivés. Leur solution dans la diméthylformamide présente $2\lambda_{\text{max}}$ caractéristiques.

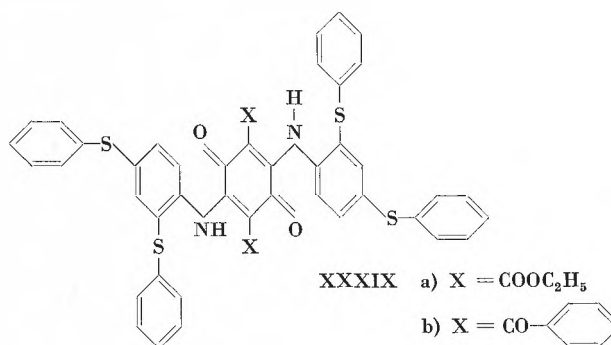
Quant à leurs propriétés chimiques, l'exemple d'un des dérivés les plus simple, l'ester éthylique de l'acide-triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10) (XXI) permet de les démontrer: par hydrolyse dans l'acide sulfurique concentré à 80% à 80° on obtient en position 9,10 le diacide libre XXXVI qui lui-même se décarboxyle en dérivé dihydrogéné en position 9,10 par chauffage dans le nitrobenzène aux environs de 180°. L'acide libre peut être transformé par action du chlorure de thionyle en chlorure d'acide XXXVII qui se condense avec les alcools pour redonner des esters ou avec des amines pour former des amides⁶. La phénylhydrazine réduit XXI en dihydro-triphène-dioxazine XXXVIII qui sous l'influence d'oxydants, tels que le nitrobenzène, se transforme rapidement en triphène-dioxazine.

6.2. Mécanisme de la cyclisation en triphène-dioxazine

Comme nous l'avons remarqué au chapitre 2, la cyclisation des triphène-dioxazines peut théoriquement s'effectuer selon les mécanismes suivants



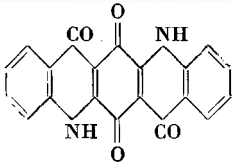
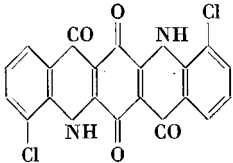
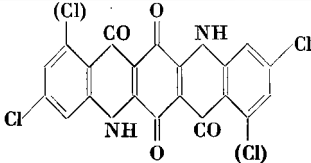
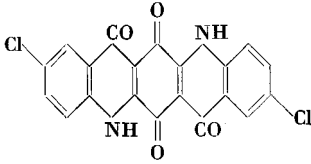
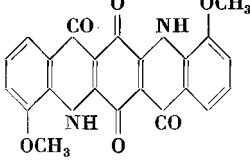
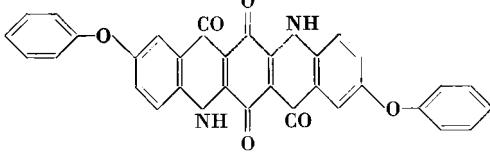
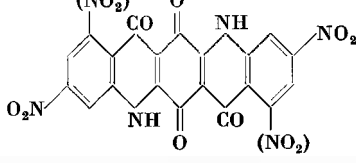
Lors de la cyclisation du dianile de formule XXXIXa

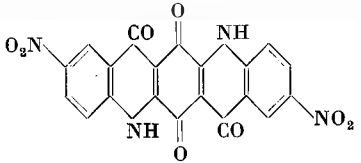
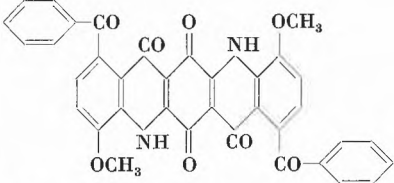
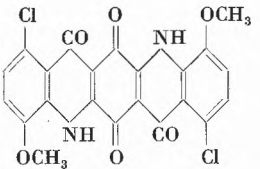
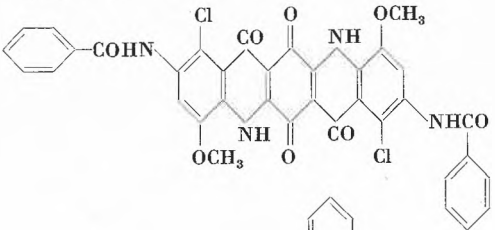
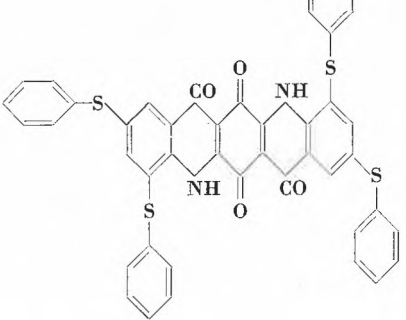
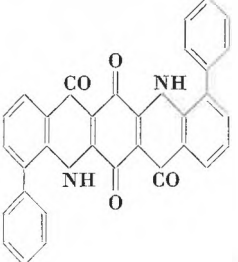


en *trans*-quinacridone-quinone XIX, nous avons remarqué en chromatographiant les eaux-mères la présence de petites quantités d'une triphène-dioxazine difficilement isolable et purifiable, à cause de sa solubilité. En remplaçant les groupes esters par une cétone¹⁴ en position 9,10 dans le dianile XXXIXb nous excluons la possibilité d'une cyclisation en *trans*-quinacridone-quinone. Nous obtînmes ainsi avec un rendement de 61% par simple cyclisation thermique et sans aide de catalyseur la 2,6-bis-phenylthio-9,10-dibenzoyl-triphène-dioxazine XL avec départ de thiophénol et non comme on aurait pu aussi s'y attendre la triphène-dithiazine XLI avec départ de phénol.

¹⁴ Case 1933, priorité suisse, 7 février 1964, Geigy.

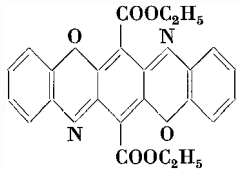
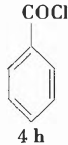
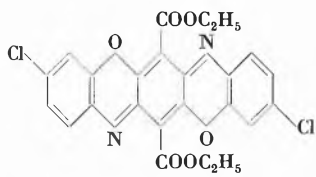
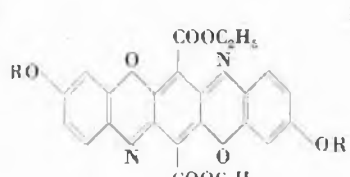
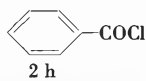
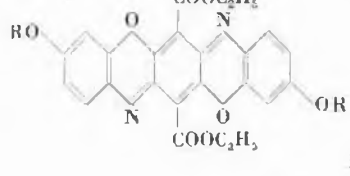
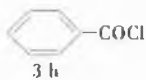
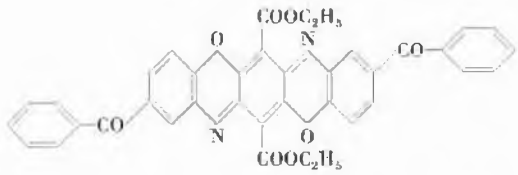
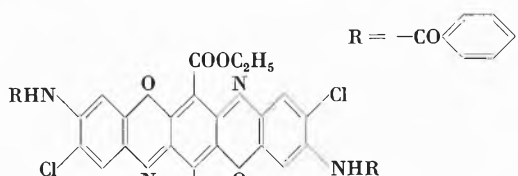
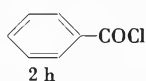
Tableau 1. *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires cyclisées selon la réaction A (par chauffage des dianiles dans 8 parties de 1-chloronaphtalène à 230–240° pendant 3 h à l'exception de XIX obtenu par chauffage dans la trichlorobenzène à 200–205° pendant 1 ½ h)

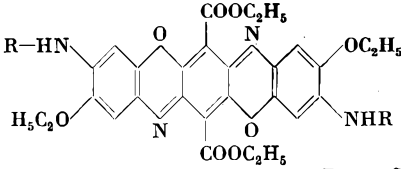
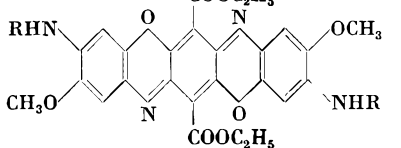
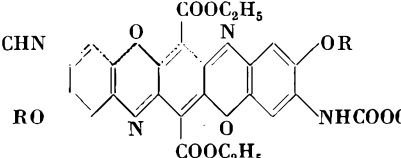
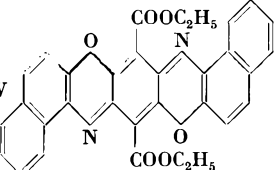
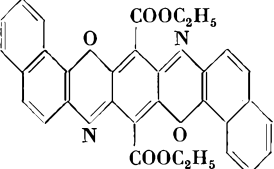
Constitution	Rendement % de la théorie	Couleur à l'état pigmentaire	Solution sulfurique coloration	λ_{max} m μ	log ϵ_{max}	Analyse calculé	trouvé
VIII 	83	brun-jaune	brun-rouge	430	4,022	C 70,20 H 2,92 N 8,19	69,81 3,02 8,17
IX 	79	jaune	jaune	446	3,972	C 58,50 H 1,95 N 6,82 Cl 17,30	58,63 1,95 6,82 17,09
X 	97	brun-jaune	brun-jaune	413	3,966	C 58,50 H 1,95 N 6,82 Cl 17,30	58,44 1,99 6,83 17,06
XI 	92,5	brun-orangé	brun-jaune	444	4,137	C 58,50 H 1,95 N 6,82 Cl 17,30	58,51 2,01 6,91 17,03
XII 	86	brun-rouge	bordeaux	412 533	3,783 4,010	C 65,60 H 3,48 N 6,97	65,64 3,41 6,86
XIII 	93	brun	violet	485	4,178	C 73,00 H 3,42 N 5,33	73,24 3,58 5,25
XIV 	88	brun-jaune	brun-jaune	366 390 (épaulement)	4,088 4,065	C 55,60 H 1,85 N 12,97	55,55 2,03 13,15

XV		95	brun-jaune	brun-jaune	395	4,116	C 55,60 H 1,85 N 12,97	55,89 2,10 12,78
XVI		61	brun-jaune	brun-rouge	407 484	4,314 4,006	C 70,75 H 3,60 N 4,59	70,55 3,70 4,74
XVII		77	brun-violet	bleu	445 575	3,890 4,012	C 56,00 H 2,54 Cl 15,05	56,30 2,60 15,03
XVIII		45	rouge	bordeaux	425 528	3,958 4,048	C 60,96 H 3,10 Cl 10,01	60,72 3,07 9,86
XIX		80	brun-violet	bleu	580	*	C 68,25 H 3,36 S 16,52	68,42 3,31 16,25
XX		86	orangé	rouge orangé	381 486	3,951 3,910	C 77,70 H 3,64 N 5,67	77,66 3,31 6,72

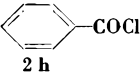
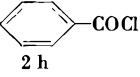
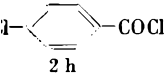
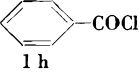
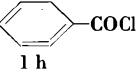
* Incomplètement soluble.

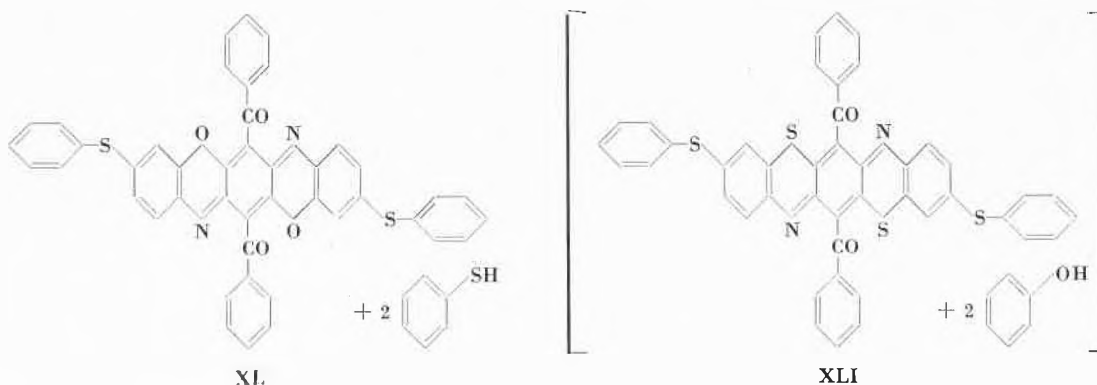
Tableau 2. Triphène-dioxazines cyclisées selon la réaction B

Constitution	Groupe scindé lors de la cyclisation	Conditions de réaction catalyseur temps	solvant température	Rendement % de la théorie	Couleur à l'état pigmentaire	Solution dans diméthylformamide		Analyse	
						λ_{max} m μ	log ϵ_{max}	calculé	trouvé
XXI 	-OCH ₃	 4 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	50	rouge	475 507	4,676 4,806	C 67,00 H 4,18 N 6,51	66,82 4,08 6,61
XXII 	-OCH ₃	SOCl ₂ 3 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	33	brun-rouge	482 515	4,706 4,839	C 57,70 H 3,20 Cl 14,25	58,06 3,30 14,48
XXIII 	-OCH ₃	R = -CH ₃  2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	41	violet	504 538	4,702 4,845	C 63,60 H 4,49 N 5,71	63,52 4,53 5,44
XXIV 	-OC ₂ H ₅	R = -C ₂ H ₅  3 h	trichlorobenzène 210°	68	violet	507 542	4,703 4,826	C 64,85 H 5,02 N 5,40	64,83 4,94 5,43
XXV 	-OCH ₃	 2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	44	rouge	475 508	4,793 4,903	C 71,50 H 4,07 N 4,39	71,54 4,10 4,49
XXVI 	-OCH ₃	R = -CO-C ₆ H ₅  2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	62	bordeaux	467 551	4,707 4,790	C 61,85 H 3,52 N 7,60 Cl 9,65	62,05 3,53 7,60 9,82
XXVII 	-OCH ₃	R = -CO-C ₆ H ₄ -Cl -O-C ₆ H ₄ -Cl 30 min.	1-chloronaphtalène 230-240°	63	violet- rougeâtre	465 548	*	C 56,57 H 2,97 N 6,95 Cl 17,50	56,82 2,99 6,97 17,66

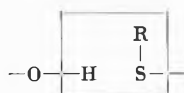
XXIII		$R = -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
XXIX		$R = -\text{COCH}_3$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
XXX		$R = -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$
XXXI		$R = -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$-\text{OCH}_3$ C
XXXII		$R = -\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$
XXXIII		$R = -\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
XXXIV			$-\text{H}$
XXXV			$-\text{H}$

* Incomplètement soluble.

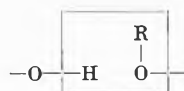
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	88	bleu	558 598	4,523 4,708	C 66,55 H 4,75 N 7,40	66,73 4,87 7,41
CH ₃ COCl 2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	67,5	bleu	555 596	4,734 4,922	C 60,80 H 5,06 N 8,86	60,85 5,07 8,93
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	84,5	bleu	556 597	4,621 4,804	C 66,00 H 4,40 N 7,70	65,92 4,41 7,53
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	91	bleu	555 597	*	C 60,25 H 3,76	60,19 3,78
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	76	violet	552 591	4,723 4,91	C 56,50 H 4,40 N 8,80	56,73 4,14 8,92
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	86	bleu	552 592	*	C 57,90 H 4,82 N 8,45	58,09 4,79 8,41
– 4 h	nitrobenzène 180°	20	violet	539 580	4,706 4,900	C 72,50 H 4,15 N 5,29	72,21 4,10 5,57
– 4 h	nitrobenzène 180°	44	bleu	544 575	4,644 4,844	C 72,50 H 4,15 N 5,29	72,03 4,08 5,37



Dans le cas du dianile, portant en *ortho* de l'amine un groupe thiophénolique la cyclisation conduit à une triphène-dioxazine selon le mécanisme

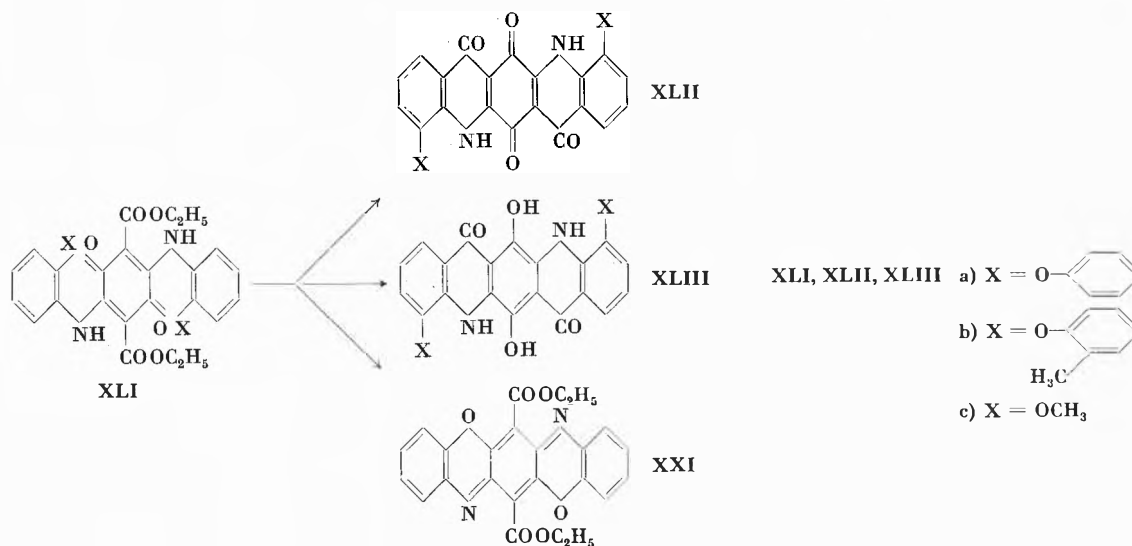


On peut en inférer que selon toute probabilité, dans le cas des dianiles portant en *ortho* de l'amine un reste alcoxylique ou phénoxylique, la cyclisation se fait selon le mécanisme



et que l'oxygène des dioxazines provient de la quinone et non de l'éther.

7. Cyclisation des dianiles VII en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)



Les vitesses de cyclisation selon A et B sont pour la plupart des dianiles assez différentes pour permettre la préparation soit des *trans*-quinacridone-quinones, soit des triphène-dioxazines. Nous avons cependant rencontré quelques rares dianiles dont les vitesses ou températures de cyclisation selon A et B sont sensiblement les mêmes et qui donnent par simple traitement thermique en l'absence de catalyseurs acides, aussi bien les triphène-dioxazines que les *trans*-quinacridone-quinones, de telle sorte qu'il est impossible d'en préparer la *trans*-quinacridone-quinone sans en même temps obtenir des quantités considérables de triphène-dioxazine.

C'est ainsi que par cyclisation thermique du dianile XLIIa on obtient 8% de XXI et 15% de la quinone XLIIa (en solution sulfurique bordeaux) alors que XLIIc donne 86% de XLIIc et des traces de XXI.

8. Réduction des dianiles VII en hydroquinones; cyclisation des hydroquinones en *trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13)linéaires; oxydation en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires

Les dianiles de formule générale II se laissent réduire en solution ou en suspension alcoolique par l'hydro-sulfite de sodium en excès en hydroquinone correspondante IV. Ces hydroquinones sont à l'état cristallin généralement plus vivement colorées – rouge ou jaune – (leur solution est jaune) et ont des points de fusion moins élevés que les dianiles dont elles sont tirées.

Les hydroquinones de formule IV se cyclisent par chauffage vers 230–270° dans des solvants organiques en *trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13) linéaires (V); ces dernières sont des corps intensément colorés, plus colorés que les *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires (voir tableau 3). Cet effet bathochrome, observable en solution et à l'état pigmentaire, est probablement dû à la présence de ponts d'hydrogène entre le groupe C=O et –OH.

Sous l'action d'oxydants, tels que le nitrobenzène, le chloranile, l'acide nitrique, l'acide chromique, les *trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13) linéaires se transforment en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires.

Cette oxydation est si rapide en solution diluée d'acide sulfurique ou de diméthylformamide qu'il est difficile, sinon impossible, de déterminer avec exactitude les λ_{max} des hydroquinones. C'est la raison pour laquelle nous préférons indiquer dans le tableau 3 la coloration des solutions fraîchement préparées des hydroquinones dans l'acide sulfurique concentré.

La méthode selon C a non seulement l'avantage de livrer des *trans*-quinacridone-quinones linéaires de meilleure qualité pigmentaire mais encore de favoriser ou de permettre la synthèse de *trans*-quinacridone-quinones linéaires difficiles ou même impossibles à préparer selon la réaction A. Ainsi nous venons de voir sous le chapitre 6

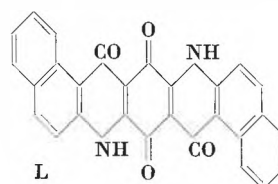
Fait intéressant à signaler, sous les mêmes conditions XLIIb a donné 12% de XXI et 36% de l'hydroquinone XLVIIIb (en solution sulfurique verte) probablement à la suite d'une disproportion de la molécule entraînant sa réduction en hydroquinone.

Ajoutons que très souvent, les eaux-mères de *trans*-quinacridone-quinones contiennent des traces de triphène-dioxazines plus solubles et identifiables par chromatographie en couche mince sur silicagel. Inversement les triphène-dioxazines, surtout lorsqu'on les cyclise à température peu élevée et à l'aide de catalyseurs, sont très rarement souillées par des *trans*-quinacridone-quinones.

que les dianiles dérivés du 2-phénoxy-1-aminobenzène ou du 2-(2'-méthylphénoxy)-1-aminobenzène donnent des quantités à peu près équivalentes de *trans*-quinacridone-quinone ou de *trans*-quinacridone-hydroquinone et de triphène-dioxazine.

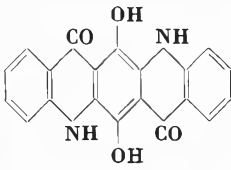
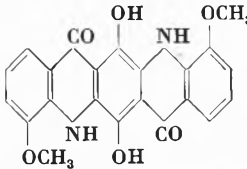
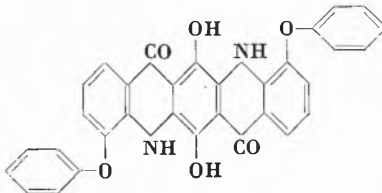
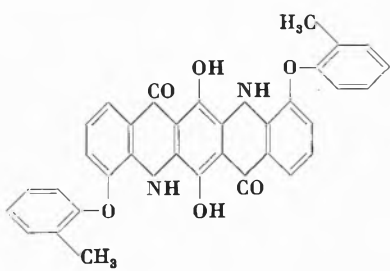
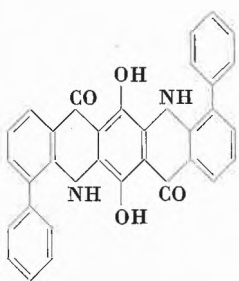
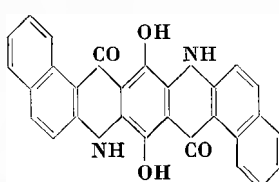
Sous les mêmes conditions de cyclisation, mais à partir de l'hydroquinone correspondante on double ou triple le rendement en *trans*-quinacridone-hydroquinone et l'on n'obtient que des traces de triphène-dioxazine décelable par chromatographie dans les eaux-mères.

Mieux, alors qu'il est pratiquement impossible de préparer la *trans*-quinacridone-quinone linéaire L à partir du dianile dérivé du 2-aminonaphtalène – la simple cyclisation thermique, même en l'absence de tout catalyseur, conduisant à la triphène-dioxazine – si l'on part de l'hydroquinone correspondante, au lieu du dianile, on exclue en partie, la possibilité de formation d'une triphène-dioxazine – les triphène-dioxazines ne pouvant se former qu'à partir des quinones – et l'on obtient avec un rendement de 48% la *trans*-quinacridone-hydroquinone IL que l'on oxyde par chauffage prolongé dans le nitrobenzène en *trans*-quinacridone-quinone linéaire L



Cristaux bruns; brun à l'état pigmentaire. Solution brune dans l'acide sulfurique concentré, où la quinone est soluble alors que l'hydroquinone correspondante IL ne l'est pas.

Tableau 3. *Trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13) linéaires cyclisées selon la réaction C (par cyclisation des hydroquinones correspondantes dans 8 parties de 1-chloronaphtalène à 230–240° pendant 3 h)

Constitution	Rendement % de la théorie	Couleur à l'état pigmentaire	Coloration de la solution sulfuri- que fraîche	Analyse calculé	trouvé
XLIV 	77	violet	bleu	C 69,80 H 3,49 N 8,14	69,84 3,52 8,18
XLV 	66	violet	bleu-vert	C 65,50 H 3,96 N 6,94	65,32 3,72 6,82
XLVI 	47,5	violet	vert	C 72,70 H 3,78 N 5,30	72,68 3,73 5,27
XLVII 	67	violet	vert	C 73,35 H 4,35 N 5,03	73,02 4,35 4,96
XLVIII 	90	bleu-violet	vert	C 77,40 H 4,03 N 5,65	77,13 4,14 5,49
IL 	48	violet sale	insoluble	C 75,60 H 3,60 N 6,30	75,70 3,52 6,29

Partie expérimentale

Les points de fusion ont été pris sur bloc de KOFLER et ne sont pas corrigés

Ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6)

On chauffe à l'ébullition pendant 3 h un mélange de 20,5 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-dibromo-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) (0,05 mole), 18,5 g de 2-phénoxy-1-aminobenzène (0,1 mole), 2 g d'oxyde de magnésium (0,05 mole) dans 250 cm³ d'éthanol. On essore à chaud et lave le résidu à l'éthanol et à l'eau. On obtient 28 g du dianile de la formule ci-dessus sous forme de cristaux orangés (91 % de la théorie). $F = 234^\circ$.

$C_{38}H_{32}N_2O_8$	calc.	C 69,80	H 4,85	N 4,53
	tr.	C 69,72	H 4,71	N 4,63

Tous les dianiles peuvent être préparés d'après la méthode ci-dessus.

Trans-quinacridone-quinone-(6,13) linéaire - VIII

On chauffe à 230–240° pendant 3 h 17,4 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-phénylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) $F 246^\circ$ dans 120 cm³ de 1-chloronaphtalène. Après refroidissement à 100° on essore le précipité et on le lave au benzène et à l'acétone. On isole 11,4 g de cristaux bruns. VIII (83 % de la théorie) voir analyse et caractéristiques sous tableau 1.

Les trans-quinacridone-quinones linéaires du tableau 1 ont été préparées de manière analogue à cet exemple.

Ester éthylique de l'acide 2,6-bis-benzoylamino-3,7-diéthoxy-triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) XXVIII

On chauffe à 170–177° pendant 2 h tout en agitant un mélange de 42,4 g de l'ester de l'acide 2,5-bis-(2',5'-diéthoxy-4'-benzoylamino-phénylamino)-benzoquinone-(1,4) dicarboxylique-(3,6) (0,05 mole) – poudre brune, $F = 248^\circ$ – et de 21,5 g de chlorure de benzoyle (0,15 mole) dans 325 cm³ d'o-dichlorobenzène. On essore après refroidissement et lave le résidu cristallin à l'éthanol et à l'acétone. On isole 33,1 g (88 % de la théorie) de la triphène-dioxazine XXVIII. Voir caractéristiques et propriétés sous tableau 1.

On peut préparer toutes les triphène-dioxazines décrites au tableau 2 de manière analogue.

Ester éthylique de l'acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) XXI

On mélange tout en agitant et en maintenant la température à 70–80° 50 g de chlorure d'aluminium anhydre à 250 cm³ de pyridine sèche. On ajoute alors à cette solution 20 g de l'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-méthoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) $F 246^\circ$. On chauffe à l'ébullition pendant 5 à 6 h au cours desquelles la solution passe du brun au violet puis au bleu. On verse la solution refroidie sur 400 cm³ HCl 2-n; on y ajoute 200 cm³ HCl conc. puis on dilue la suspension jusqu'à volume de 1 litre et on chauffe à 60°, température à laquelle le pigment vire au rouge. On essore, lave à l'eau le résidu et on isole 15,5 g de produit brut (89 % de la théorie).

Par recristallisation dans 400 cm³ d'o-dichlorobenzène on obtient 10,05 g de produit pur (= 54 % de la théorie), $F 306$ – 308° , voir analyse et caractéristiques sous tableau 2.

Acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) XXXVI

On agite 10 g de la triphène-dioxazine XXI dans 130 cm³ H₂SO₄ 80 % pendant 20 h à 80°. La solution bleue est versée sur de l'eau et le précipité formé essoré puis lavé à l'eau. On obtient

8 g (92 % de la théorie) d'un produit brut qu'on purifie en le dissolvant dans un mélange d'alcool et d'ammoniac aqueux très dilué. Après séparation d'un résidu, on précipite l'acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) par H₂SO₄ 2-n. On l'essore et on le lave à l'eau. XXXVI est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniac dilué ou la diméthylformamide en donnant une coloration orangée et dans l'o-dichlorobenzène en donnant une coloration rouge. A l'état pigmentaire il donne des colorations bordeaux-brun. Solution sulfurique: bleue.

$C_{20}H_{10}O_6N_2$	calc.	C 64,10	H 2,68	N 7,50
	tr.	C 63,97	H 2,82	N 7,35

XXXVI chauffé dans le nitrobenzène au-dessus de 180° perd du CO₂. Après un chauffage prolongé à l'ébullition on isole après refroidissement un résidu, qui après recristallisation dans le xylène, forme des aiguilles rouges aux reflets métalliques, qui sont la triphène-dioxazine

$C_{18}H_{10}N_2O_2$	calc.	C 75,50	H 3,50	N 9,80
	tr.	C 75,20	H 3,58	N 9,61

Si l'on traite 10 g de XXXVI dans un mélange de 200 cm³ d'o-dichlorobenzène, 50 cm³ de chlorure de thionyle et trois gouttes de diméthylformamide pendant 1 h à l'ébullition, on isole après refroidissement, par essorage, puis lavage au benzène et à l'éther de pétrole 4 g du chlorure d'acide XXXVII – produit brun-rouge; soluble dans l'o-dichlorobenzène à chaud en donnant une coloration rouge.

$C_{20}H_8N_2O_4Cl_2$	calc.	C 58,40	H 1,95	Cl 17,25
	tr.	C 58,73	H 2,03	Cl 16,09

Ester éthylique de l'acide dihydro-triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10) XXXVIII

On chauffe pendant ½ h à 170° 3 g de triphène-dioxazine XXI dans 100 cm³ d'o-dichlorobenzène et 3 cm³ de phénylhydrazine. La fluorescence verte de la solution disparaît et fait place à une coloration rouge-bordeaux. Après refroidissement et dilution à l'aide de 100 cm³ d'éthanol XXXVIII cristallise en prismes réguliers bruns. $F = 210^\circ$.

$C_{24}H_{26}O_6N_2$	calc.	C 66,60	H 4,64	N 6,49
	tr.	C 66,48	H 4,50	N 6,44

en solution sulfurique: coloration jaune-brun; s'oxyde peu à peu en donnant une coloration bleue. – XXXVIII s'oxyde rapidement par adjonction d'acide nitrique à l'acide sulfurique, et par chauffage dans le nitrobenzène pour redonner XXI.

2,6-Bis-phénylthio-9,10-dibenzoyl-triphène-dioxazine XL

On chauffe 16 g de 2,5-bis-(2',4'-bis-phénylthio)-phénylamino-3,6-dibenzoyl-benzoquinone-(1,4) XXXIXb (14) pendant 4 h à reflux dans 100 cm³ de trichlorobenzène. Du mélange réactionnel se dégage une forte odeur de thiophénol. Après refroidissement on essore et lave le résidu à l'éthanol et à l'acétone. On obtient 7,4 g de la triphène-dioxazine XL (61 % de la théorie) sous forme de cristaux verts à reflets métalliques; à l'état pigmentaire: bleu-violet; solution sulfurique violette.

$C_{44}H_{26}N_2O_4S_2$	calc.	C 74,40	H 3,66	N 3,94	S 9,02
	tr.	C 73,85	H 3,64	N 3,95	S 9,06

4,11-Diphénoxy-trans-quinacridone-quinone-(6,13) linéaire XLIIa

On chauffe à 230–240° pendant 3 h 4,94 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) dans 30 cm³ de 1-chloronaphtalène. Après refroidissement à 100° on essore le précipité, le lave à l'o-dichlorobenzène, puis à l'éthanol et à l'acétone. On isole ainsi 0,65 g de cristaux noirs (= 15 % de la théorie) – à l'état pigmentaire: brun; solution sulfurique: bordeaux.

$C_{32}H_{18}N_2O_6$	calc.	C 73,00	H 3,42	N 5,32
	tr.	C 72,88	H 3,47	N 5,28

Dans les eaux-mères et de lavage, on décèle par chromatographie sur couche-mince de silicagel 0,3 g de triphène-dioxazine XXI (8,3% de la théorie). Eluant: mélange de 70% de benzène, 10% de toluène, 20% d'acide acétique. La même cyclisation effectuée sous un courant d'hydrogène a donné les mêmes résultats et l'on n'a pas remarqué la formation de l'hydroquinone correspondante XLIIa.

4,11-Bis-(2'-méthyl-phénoxy)-trans-quinacridone-hydroquinone-(6,13) linéaire XLIIb

On chauffe à 230–240° pendant 3 h 6,5 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-[2'-(2"-méthyl-phénoxy)-phénylamino]-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) $F = 238-240^\circ$ dans 50 cm³ de 1-chloronaphtalène. Après refroidissement à 100° on essore le précipité et le lave à l'*o*-dichlorobenzène et l'éthanol. On isole 0,5 g (9% de la théorie) de fines aiguilles noires – à l'état pigmentaire: violet. Coloration de la solution sulfurique verte; soluble dans l'*o*-dichlorobenzène à chaud.

$C_{34}H_{24}N_2O_6$	calc.	C 73,35	H 4,34	N 5,03
	tr.	C 73,41	H 4,26	N 4,64

Dans les eaux-mères et les eaux de lavage on décèle encore par chromatographie en couche mince de silicagel 27% de la théorie de XLIIb et 12% de triphène-dioxazine XXI.

Ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-hydroquinone-dicarboxylique-(3,6)

A la solution chauffée à 100° de 20 g de l'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) dans 400 cm³ de l'ester monoéthylique du glycol on ajoute une solution de 15 g d'hydrosulfite de sodium dans 100 cm³ d'eau. On ajoute à la suspension 300 cm³ d'eau et après avoir agité 3 min l'on essore le précipité pourpre qu'on lave à l'eau et à l'éthanol. On isole 18,85 g d'hydroquinone (94% de la théorie) $F = 164^\circ$.

$C_{36}H_{32}N_2O_8$	calc.	C 69,60	H 5,16	N 4,52
	tr.	C 69,50	H 5,06	N 4,66

Ce mode de préparation s'applique à toutes nos hydroquinones. Pour les moins solubles on peut remplacer l'ester monoéthylique du glycol par la diméthyl-formamide.

4,11-Diphénoxy-trans-quinacridone-hydroquinone-(6,13) linéaire XLIIb

On chauffe pendant 3 h à 230–240° 4,96 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-hydroquinone-dicarboxylique-(3,6) dans 25 cm³ de 1-chloronaphtalène. On essore à 100° et lave le résidu à l'éthanol et à l'acétone. On obtient 2 g (47% de la théorie) de XLIIb sous forme de cristaux noirs. Voir analyse et caractéristiques sous tableau 3.

Dans les eaux-mères, on identifie par chromatographie la présence de 0,1 g de triphène-dioxazine XXI (= 2,8% de la théorie); il faut admettre que lors de la cyclisation une partie de l'hydroquinone de départ a dû s'oxyder en quinone.

Lors d'un autre essai au cours duquel l'on a fait passer un courant d'hydrogène dans le mélange réactionnel, la formation de traces de triphène-dioxazine n'a pas été complètement empêchée.

Bis-naphto-[1,2-a] [8,9-a]-trans-quinacridone-hydroquinone-(6,13) linéaire IL

On chauffe pendant 3 h à 230–240° 12 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-naphtylamino)-hydroquinone-dicarboxylique-(3,6) (prismes rouge brillant $F = 188^\circ$) dans 80 cm³ de 1-chloronaphtalène. On essore à 150° le précipité qu'on lave à l'éthanol et à l'acétone. On obtient 4,8 g de IL (48,3% de la théorie) sous forme d'aiguilles violet foncé, insolubles dans H₂SO₄. Voir analyse sous tableau 3.

Bis-naphto-[1,2-a] [8,9-a]-trans-quinacridone-quinone-(6,13) linéaire L

On chauffe à l'ébullition 2 g de l'hydroquinone IL pendant 24 h dans 100 cm³ de nitrobenzène. On essore à 150° et lave le résidu à l'acétone. On isole 1,8 g de L sous forme de cristaux bruns, solubles dans H₂SO₄ conc. avec une coloration brune.

Dans H ₂ SO ₄ conc.	λ_{max}	405	$\log \epsilon_{max}$	4,766
	λ_{max}	481	$\log \epsilon_{max}$	4,098
$C_{28}H_{14}N_2O_4$	calc.	C 76,10	H 3,17	N 6,34
	tr.	C 75,82	H 3,42	N 6,56

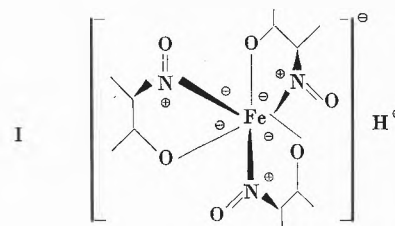
Sur la constitution des complexes de fer de dérivés *o*-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique

Par R. SUREAU

Française des Matières Colorantes S.A.
Laboratoire Central de Recherches, Saint-Denis

Il est établi depuis longtemps¹ que les composés *o*-hydroxy-nitrosés aromatiques réagissent avec les sels ferreux pour donner des sels complexes verts comportant un atome de Fe^{II} pour trois molécules hydroxy-nitrosées. L'atome de fer y est hexacoordonné et ses valences se disposent selon les diagonales d'un octaèdre dont il occupe le centre.

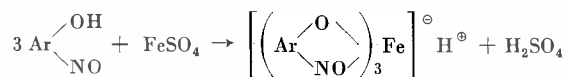
Si l'on adopte le mode d'explicitation des charges proposé par de récents auteurs pour les complexes de chrome et de cobalt², il apparaît clairement que le complexe est mono-anionique et peut se représenter par la figure I



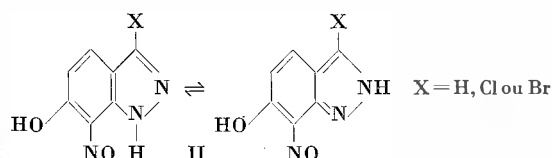
¹ BASF, DRP 356973. Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr. 14 (1926) 767.

² H. ZOLLINGER, Chemie der Azofarbstoffe, Verlag Birkhäuser, Basel 1958, p. 224.

La réaction qui s'effectue selon l'équation ci-dessous, est très générale :

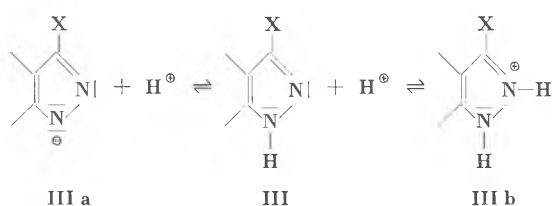


Nous l'avons appliquée à la série de l'indazole³, en particulier à l'hydroxy-6 nitroso-7 indazole et à son dérivé halogéné en -3 (II),



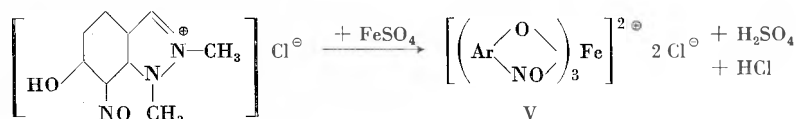
qui fournissent des complexes ferreux de grand intérêt pour la teinture de la laine et des fibres polyamidiques. Ces complexes sont du même type. Toutefois, en solution acide*, il peut apparaître à côté du complexe anionique attendu, soit une forme di-anionique, soit une forme neutre et deux formes respectivement mono- et di-cationique, ainsi que le révèle l'électrophorèse sur papier selon la technique décrite dans la partie expérimentale. Ces diverses formes sont entre elles en équilibre réversible; leur existence et leurs proportions respectives étant fonction de la concentration protonique de la solution.

Ce fait s'explique par le caractère amphotère de l'hétérocycle donnant naissance aux équilibres suivants entre trois états : anionique, neutre et cationique :



Ces équilibres sont d'autant plus déplacés vers la droite que $[\text{H}^+]$ est plus forte.

Si l'on admet que, selon les conditions expérimentales, un, deux ou trois noyaux indazoliques puissent se trouver dans la molécule du complexe, soit à l'état d'anion III a, soit à l'état de cation III b, ce complexe se présentera soit sous la forme di-, tri- ou tétra-anionique, soit sous la forme neutre, mono- ou di-cationique. En fait, dans les conditions de nos essais, nous avons pu mettre

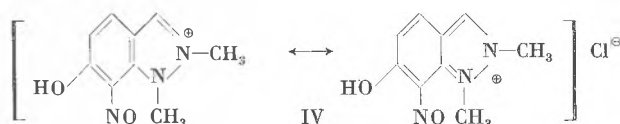


en évidence, outre la tache principale mono-anionique, la tache neutre et les deux taches cationiques dans le cas du complexe non chloré, la tache neutre et la tache di-anionique dans le cas du dérivé chloré (comparer A $[\text{X}=\text{H}]$ et A₁ $[\text{X}=\text{Cl}]$ sur les feuilles 1 et 1^{bis}, cette dernière correspondant à un milieu acide plus dilué).

Les équilibres III a $\rightleftharpoons$ III $\rightleftharpoons$ III b sont en effet fortement déplacés vers la gauche lorsque la position 3 est occupée par un halogène qui draine les électrons du doublet disponible à l'azote en 2 et diminue l'aptitude de ce dernier à fixer un proton. Ce déplacement d'électrons, transmissible à l'azote en 1 par effet inductif, grâce aux doubles liaisons conjuguées, favorise dans le même temps la forme III a. Il permet aussi de comprendre pourquoi l'introduction d'un atome de chlore en 3, augmente de façon sensible la solubilité du complexe en milieu aqueux proche de la neutralité.

Il nous a enfin été possible d'apporter un argument supplémentaire à l'appui de la théorie ainsi présentée, au moins quant aux formes neutres et cationiques observées. Nous avons engagé dans la réaction avec un sel ferreux, non plus l'hydroxy-6 nitroso-7 indazole, mais un sel d'hydroxy-6 nitroso-7 diméthyl-1,2 indazolium dans lequel la polarité cationique ne dépend plus du pH du milieu.

Un tel sel se prépare facilement par réduction du dérivé nitro-6 et hydrolyse en milieu sulfurique dilué à 180° du dérivé aminé obtenu⁴. La nitrosation donne le chlorure de dialcyle-1,2 hydroxy-6 nitroso-7 indazolium (IV).



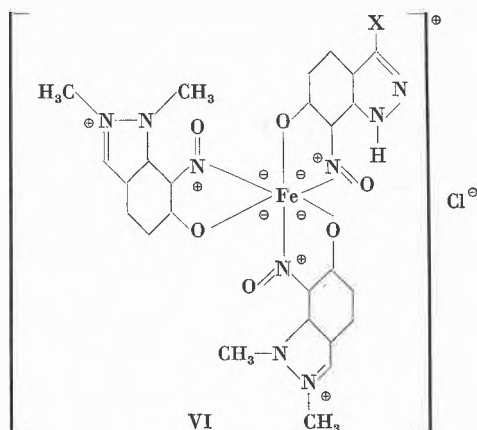
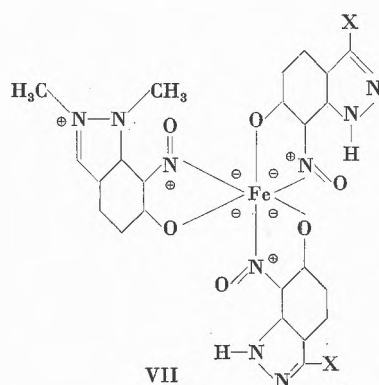
Ce composé fournit instantanément en présence d'un sel ferreux un complexe vert dicationique (V) extrêmement soluble (D₁ sur l'électrogramme) suivant la réaction :

Il nous a paru intéressant d'essayer de préparer d'autre part, des complexes mixtes en engageant dans la réaction avec un sel ferreux, soit 1 mol. II et 2 mol. IV, soit 2 mol. II et 1 mol. IV, en vue d'obtenir des sels complexes mixtes respectivement monocationique (VI) et neutre (VII). Les composés V, VI et VII se trouveraient être, en somme, les homologues méthylés des formes protoniques ci-dessus envisagées :

* Il s'agit ici de solutions acides organiques aqueuses. On sait en effet que ces complexes sont dégradés par les acides minéraux en excès.

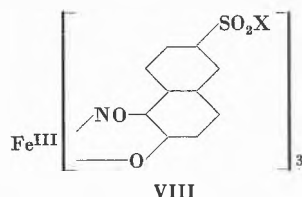
³ Br. français C.F.M.C. 1111619, br. allemand 1098654, - br. U.S. 2787515.

⁴ Br. FR. KUHLMANN 1364647.

Sur l'électrogramme: C (X = H) et C₁ (X = Cl)Sur l'électrogramme: B (X = H) et B₁ (X = Cl)

L'électrophorèse a prouvé qu'il en est bien ainsi: le complexe mixte attendu prédomine dans le mélange réactionnel, accompagné des deux complexes homogènes et de l'autre complexe mixte possibles, en quantités variant selon les proportions des constituants mis en œuvre*. Enfin, lorsque l'hydroxy-nitroso-indazole engagé ne comporte pas d'halogène en -3, l'électrogramme révèle une faible tache supplémentaire qui s'interprète comme pour le complexe homogène non quaternaire, par une protonisation partielle à l'azote en -2 (comparer C et C₁ sur la 3^e feuille).

Cette étude était encore en cours lorsque parut un brevet allemand⁵ décrivant la préparation de complexes de fer dérivés du β -naphthol auxquels était attribuée la formule VIII:



X = alkylsulfone ou dialkylsulfonamide

* La séparation des taches est si nette qu'il est possible, par mesure densitométrique au photocolimètre, de déterminer avec une bonne précision les proportions relatives de chaque constituant. Par exemple pour B₁ on a trouvé: 3,5% - 28 - 44,5 - 24.

⁵ Auslegeschrift 1150166.

Selon ce brevet, ces complexes dans lesquels le fer serait à l'état trivalent, de nuance verte comme les dérivés ferreux connus, sont obtenus en traitant un dérivé du nitroso β -naphthol en suspension dans l'alcool éthylique bouillant, par le chlorure ferrique pendant 1 h 1/2.

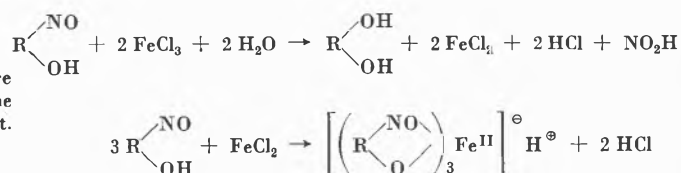
Ce résultat nous parut dès l'abord surprenant car, lors de nos travaux sur les dérivés nitrosohydroxyindazoliques, nous avons constaté que, dans des conditions il est vrai assez différentes, l'addition de sels ferriques à des solutions aqueuses du sel de sodium de tels dérivés, provoquait la séparation immédiate d'un précipité amorphe brun rouille complètement insoluble et sans intérêt tinctorial.

Nous avons donc appliqué aux dérivés indazoliques le procédé du brevet allemand. Au bout du temps d'ébullition prescrit, nous avons observé, en effet, la formation d'une faible quantité d'un composé vert, fortement souillé de produits bruns insolubles. Toutefois, en modifiant le pH réactionnel par addition d'acétate de sodium, nous avons pu obtenir dans un meilleur état de pureté mais avec un rendement assez faible, un précipité vert foncé dont les propriétés tinctoriales sont très voisines de celles du complexe ferreux correspondant. Les eaux-mères de filtration sont jaune foncé.

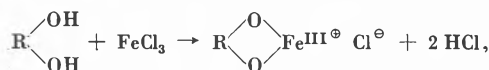
Nous avons tenté de préparer de surcroît, les différents complexes indazoliques mixtes comme décrit dans la 1^{re} partie, mais à partir du chlorure ferrique. Enfin, pour prévenir toute objection, nous avons reproduit un des exemples du brevet incriminé: celui concernant le nitroso-1 naphthol-2 diméthyl-sulfonamido-6. Il est clair que si dans l'un ou l'autre de ces composés, le fer se trouve effectivement à l'état trivalent, le complexe comportera une charge positive supplémentaire par rapport à son correspondant ferreux, du fait de la perte d'un électron du métal. Cette propriété devra donc se traduire à l'électrophorèse comparative par un décalage général des taches vers la cathode.

Le résultat de cette comparaison est irréfutable: ce décalage est inexistant. Les prétendus complexes ferriques du brevet allemand sont donc, en fait, des complexes ferreux identiques à ceux obtenus directement de façon instantanée et quantitative au moyen des sels ferreux (comparer sur les électrogrammes les couples A₁A₂, B₁B₂, C₁C₂, D₁D₂, E₁E₂).

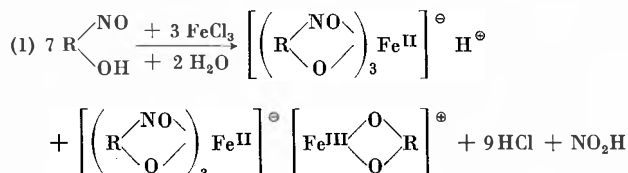
L'explication de ce fait expérimental réside, selon nous, dans une oxydation partielle du dérivé hydroxy-nitrosé, soit en dérivé o-dihydroxy, soit en o-quinone par les ions ferriques avec apparition concomitante d'ions ferreux, complexant aussitôt le dérivé hydroxy-nitrosé resté intact. La succession des réactions s'inscrit selon:



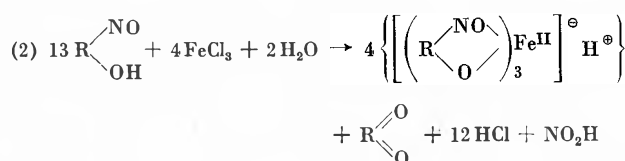
Le composé $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ devrait donner un sel ferrique :



soit globalement en tenant compte du fait que le sel ferrique cationique doit être salifié par le complexe ferreux anionique :



Si le composé d'oxydation formé est l'*o*-quinone la réaction globale s'établit de façon analogue :



Ces équations montrent la nécessité de l'addition d'un agent alcalin pour neutraliser les acides minéraux libérés et font, de plus, ressortir qu'il suffit d'une mol. de dérivé nitrosé sur 7 (ou 13 dans la 2^e hypothèse) pour fournir les ions ferreux nécessaires à la complexation des 6 (ou 12) mol. restant.

Il peut paraître douteux que le composé $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, en principe facilement oxydable, subsiste en présence de sel ferrique. Ce peut être le cas dans l'hypothèse (1) où il se trouverait bloqué à l'état naissant sous forme du complexe ferreux-ferrique, neutre et insoluble dans le milieu de formation.

L'électrophorèse comparée des composés naphthaléniques (5^e feuille : E₁ et E₂) semblait apporter quelque vraisemblance à cette hypothèse puisque le complexe «ferrique» E₂ donne naissance à deux taches supplémentaires dont la position et la couleur brune suggèrent en effet des cations ferriques. La plus éloignée est due aux ions Fe^{III} en excès. Pour essayer de prouver que la

2^e correspond bien au cation complexe $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Fe}^{\text{III}} \text{Cl}^\ominus$,

nous avons fait la synthèse de la dihydroxy-1,2 naphthalène-diméthylsulfonamide-6, traité ce composé en solution acétique par le chlorure ferrique et soumis le précipité brun-jaune clair obtenu (E₄) à l'électrophorèse comparée avec E₂ et une tache de solution diluée de Cl₃Fe (E₃) (feuille 5^{bis}).

Toutefois, dans cette préparation séparée les conditions de formation de ce sel ferrique ne sont plus les mêmes car la possibilité de protection contre l'oxydation

plus poussée en quinone n'existe plus. En définitive, la comparaison établie par la feuille 5^{bis} ne permet guère de conclusion nette.

En fait, il est probable que les réactions (1) et (2) interviennent l'une et l'autre. Il semble d'ailleurs qu'en série indazolique, la réaction (2) soit prépondérante si l'on en juge par l'importante tache jaune non migrante, attribuable à la quinone, produit électriquement neutre (1^{re} feuille A₂).

Partie expérimentale

(avec M. V. DUPRÉ pour la partie chimique et MM. GOUPIL et WISNIEWSKI pour l'électrophorèse et les analyses)

1. Préparation du nitroso-7hydroxy-6indazole (II), de son dérivé chloro-3 (IIa) et de leurs complexes ferreux (A, A₁). Voir (3)

La teneur en fer de ces complexes, un atome pour 3 mol. de dérivé nitrosé, a été confirmée par titration d'une solution aqueuse diluée de ce dérivé nitrosé pur au moyen d'une solution titrée de sel ferreux. La courbe du potentiel d'oxydo-réduction en fonction de la quantité de solution ferreuse introduite présente un point de rebroussement très net en fin de réaction.

1.1 Préparation du complexe de (IIa) à partir des sels ferriques (A₂)

On dissout 6,75 g de chloro-3hydroxy-6nitroso-7indazole à 88% (3/100 mol.) dans 15 cm³ de diméthylformamide, puis ajoute 100 cm³ d'eau et 20 cm³ d'acide acétique. On chauffe à 50–60°C, filtre une légère crasse, ajoute au filtrat 2,5 g d'acétate de sodium anhydre, puis une solution fraîche de 1,5/100 mol. de Cl₃Fe.

On maintient 3 h à 50°C, laisse refroidir, filtre, lave à l'eau froide, sèche à 60°C. Poids sec: 3,1 g.

2. Préparation du chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium (IV)

On dissout 20 g de chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6indazolium⁴ dans 200 cm³ d'eau tiède et 30 cm³ d'acide chlorhydrique 10 N, refroidit à 25–30°C et coule goutte à goutte en 5 min 15 cm³ de nitrite de sodium à 50%. On laisse brasser plusieurs heures, ajoute 50 g de chlorure de sodium, refroidit à 0°C. Le dérivé nitrosé se sépare en cristaux jaune orangé. On lave à l'eau salée saturée, essore et sèche sous vide. Poids sec: 20,6 g titrant 70%.

Le dosage se fait très facilement à la soude titrée en suivant l'évolution du pH. Le point d'inflexion est très net, l'acidité de la fonction OH étant renforcée par la présence du nitroso en 7 et de l'azote quaternaire (pK_a = 4,75 contre 7,0 pour l'hydroxy-6 diméthyl-1,2indazolium et 9,35 pour l'hydroxy-6indazole).

Pour l'analyse, ce dérivé nitrosé est débarrassé du chlorure de sodium par plusieurs cristallisations dans le méthanol.

Calculé pour C₉H₁₀O₂NCl, %:

C 47,6,	H 4,4,	N 18,5,	Cl 15,65
Trouvé %:	46,9	4,9	17,8 15,4

2.1 Complexe ferreux de (IV) (D₁, D₃, D₄)

On dissout 6,8 g du chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium comptés à 100% dans 120 cm³ d'eau tiède, ajoute une solution de 2,78 g de sel de Mohr dans 20 cm³ d'eau.

La solution vire instantanément au vert foncé. On sale avec 25 g de sel fin. On laisse brasser quelques heures en glaçant, filtre le précipité et sèche à 65 °C. Poids sec: 5,2 g. Les eaux-mères encore fortement colorées sont additionnées d'une solution de chlorure de zinc qui précipite le reste du colorant à l'état de chloro-zincate moins soluble. Poids sec: 1,1 g.

2.2 Complexe de (IV) à partir des sels ferriques (D₂)

On dissout 8,25 g de chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium à 83% (3/100 mol.) dans 100 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide acétique. On ajoute 8,2 g d'acétate de sodium pur et sec, puis une solution fraîche de 1,5/100 mol. de Cl₃Fe.

On chauffe 3 h à 50 °, refroidit, sale avec 20 g de sel, filtre et sèche à 65 °. Poids sec: 5,6 g.

2.3 Complexes ferreux mixtes (VI) (C et C₁) et (VII) (B et B₁)

On dissout 2,35 g de chloro-3hydroxy-6nitroso-7indazole à 84% (1/100 mol.) dans 400 cm³ d'eau et la soude suffisante pour dissoudre. On ramène à pH 7 par addition d'acide acétique. On ajoute à la solution, 6,50 g de chlorure de diméthyl-1,2 hydroxy-6 nitroso-7 indazolium à 70% (2/100 mol.) puis à 50 ° (pour éviter une cristallisation partielle du premier constituant), une solution de 1/100 mol. de sel de Mohr. Il se forme une coloration verte. On sale après une nuit de repos, jusqu'à ce que les eaux-mères soient pratiquement décolorées. On filtre, lave à l'eau salée 20% glacée, sèche à 60 °. Poids sec: 8,5 g de (C₁).

En opérant de la même façon, mais sur 2/100 mol. du premier constituant et 1/100 mol. du dérivé quaternaire, on obtient un précipité instantané dont on améliore la forme en agitant 2 h à 50 °. On filtre, lave à l'eau glacée. Poids sec: 6,5 g de (B₁).

2.4 Complexes mixtes à partir des sels ferriques (C₂ et B₂)

On dissout 2,25 g de chloro-3hydroxy-6nitroso-7indazole à 88% (1/100 mol.) dans 50 cm³ de diméthylformamide, ajoute 50 cm³ d'eau et 5 cm³ d'acide acétique, puis une solution de 5,5 g de chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium à 83% (2/100 mol.) dans 50 cm³ d'eau.

Le mélange est chauffé à 50 °, additionné de 3,25 g d'acétate de sodium anhydre, puis d'une solution fraîche de 1,5/100 mol. de Cl₃Fe. On agit pendant 3 h à 50 °. Il se forme peu à peu une coloration verte. On laisse reposer 16 h à température ambiante, filtre, lave à l'eau salée à 20% glacée. Poids sec: 4,5 g de (C₂).

On opère de la même façon en inversant les proportions des deux constituants. On isole ainsi 4,8 g de complexe mixte (B₂).

3. Préparation du complexe Fe^{II} de nitroso-1 naphtol-2 diméthylsulfonamido-6 (E₁)

On dissout 8,4 g de nitroso-1 naphtol-2 diméthylsulfonamido-6 (3/100 mol.) dans 25 cm³ de diméthylformamide, 25 cm³ d'acide acétique et 25 cm³ d'eau. On ajoute une solution de 3,92 g de sel de Mohr (1/100 mol.) dans 20 cm³ d'eau.

Le complexe vert se dépose sous forme goudronneuse. On le décante, le lave à l'eau et le fait cristalliser par ébullition dans l'alcool.

3.1 Préparation du même complexe à partir des sels ferriques (E₂)

La recette de l'exemple 1 du brevet allemand 1150166 ne donnant aucun produit vert, nous avons opéré comme suit:

On dissout 3,8 g du dérivé nitrosé précédent dans 55 cm³ d'alcool, ajoute 2,2 g d'acétate de sodium anhydre, puis une solution fraîche de 1,22 g de Cl₃Fe dans 10 cm³ d'eau. On porte à reflux pendant 1 1/2 h, coule à 40 ° dans 100 cm³ d'eau, filtre, lave à l'eau chaude et sèche sous vide.

4. Préparation du dihydroxy-1,2 naphthalène-diméthylsulfonamido-6

Préparation inspirée de celles connues de la naphthoquinone-1,2 et du dihydroxynaphthalène-1,2⁶.

A une solution filtrée de 30 g de nitroso-1 hydroxy-2 naphthalène-diméthylsulfonamido-6 dans 1200 cm³ d'eau et 80 cm³ de soude 10 N on ajoute par fractions, à température ambiante, de l'hydrosulfite de sodium jusqu'à décoloration, ajoute 100 cm³ d'HCl 10 N, puis 300 g de sel, filtre et sèche sous vide le chlorhydrate de dérivé hydroxy aminé.

On dissout 7 g de ce chlorhydrate dans 100 cm³ d'eau et 3 cm³ d'HCl 10 N et ajoute à froid et d'un coup une solution de 9 g FeCl₃ anhydre dans 12,5 cm³ d'eau et 5 cm³ d'HCl 10 N. On filtre, lave et sèche sous vide le précipité jaune d'o-quinone formé.

Poids sec: 3,7 g. P.F. = 210 ° (bloc Maquenne).

On introduit ce composé dans 100 cm³ d'eau froide saturée de SO₂, brasse 2 h. La quinone se réduit peu à peu en dérivé dihydroxy incolore qu'on filtre, recristallise de l'eau et sèche sous vide. P.F. = 170 °.

Analyse: Calc. pour C₁₂H₁₃O₄NS, %:

	C 53,9,	H 4,87,	N 5,25,	S 11,9
Trouvé %:	54,0	5,07	5,6	11,4

Essais d'électrophorèse

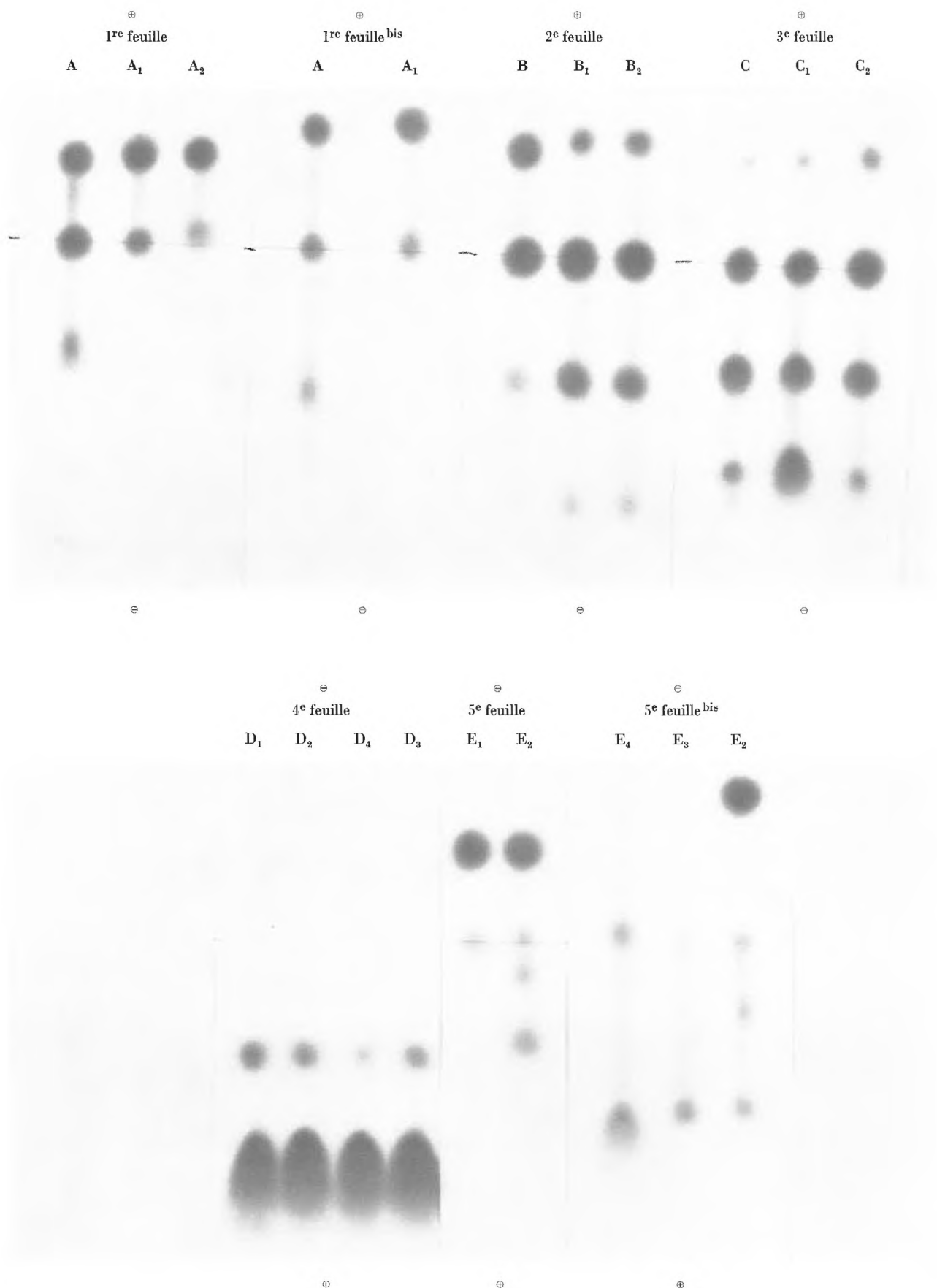
L'appareil utilisé est inspiré du type CNRS. La bande de papier Arche 302 préalablement mouillée d'électrolyte et essorée entre papiers-filtre, est tendue horizontalement par des masselottes et des pinces de sorte que chaque extrémité plonge dans une des deux cuves garnies d'électrolyte. La distance séparant les électrodes est de 36 cm. On dispose sur la ligne de départ, au moyen d'un capillaire, une goutte de solution du colorant à examiner. On établit entre les deux électrodes une tension continue de 300 volts. L'intensité du courant qui passait dans les conditions de nos expériences était de 1 mA.

Nous avons reconnu qu'il était avantageux d'utiliser comme solvant des colorants, l'électrolyte lui-même. Pour jouer ce double rôle nous avons d'abord choisi l'acide acétique à 50% mais certains des complexes, en particulier les neutres et les anioniques, y sont peu solubles et les taches obtenues pour ces derniers, étaient peu intenses. Nous avons opté finalement, après de nombreux tâtonnements, pour le mélange suivant dans lequel tous les complexes examinés se sont révélés solubles à froid, à la concentration de 3% adoptée: diméthylsulfoxyde 60 cm³, pyridine 50 cm³, acide acétique 50% 60 cm³. Nous nous sommes, par ailleurs, assurés que ce mélange ne donnait lieu à aucune association stable, au moins dans les conditions de l'électrophorèse, associations qui se seraient traduites par l'apparition de taches supplémentaires sur l'électrogramme.

Enfin les complexes ont été soumis sans purification préalable à l'électrophorèse, pour éviter l'élimination éventuelle de tout ou partie des constituants en faible proportion.

La durée des essais pour la même distance de migration d'une tache donnée varie beaucoup selon la nature et la concentration de l'électrolyte utilisé. Dans le cas présent elle a été de 15 h environ.

⁶ L. F. FIESER, C. R. NOLLER et W. R. WHITE, *Org. Synthesis XVII* (1937) 68; C. LIEBERMANN et P. JACOBSON, *Liebigs Ann. Chem.* 211 (1882) 59.

Electrogrammes

Commentaires des électrogrammes

Les complexes A, B, C correspondent à $X = H$.
 Les complexes $A_1 B_1 C_1$ correspondant à $X = Cl$,
 $A B C A_1 B_1 C_1 D_1 D_3 D_4 E_1$ ont été préparés avec un sel ferreux
 $A_2 B_2 C_2 D_2 E_2$ avec un sel ferrique.

1^{re} feuille

A: Tache mono-anionique accompagnée d'une tache neutre (complexe mono-protonisé) et d'une tache mono-cationique (complexe diprotonisé). La tache dicationique était faiblement visible par transparence sur l'original. Elle apparaît d'ailleurs nettement sur la feuille 1^{bis}.

A_1 : La présence du chlore en 3 affaiblit la tache neutre et fait disparaître les taches cationiques.

A_2 : Identique à A_1 mais la tache neutre a curieusement disparu, remplacée par une tache jaune probablement quinonique. 2^e tache jaune anionique non identifiée.

1^{re} feuille ^{bis}. On a remplacé dans le solvant-électrolyte, l'acide acétique à 50 % par le même volume d'acide acétique 25 %: Affaiblissement des taches neutre et cationique au profit de la tache anionique. Nette apparition de la tache dianionique de A_1 .

2^e feuille. Tache principale neutre du complexe mixte attendu accompagnée des deux complexes homogènes et de l'autre mixte. Identité parfaite entre B_1 et B_2 .

3^e feuille. Tache principale mono-cationique du complexe mixte attendu accompagnée comme pour B des trois autres.

Pour C apparition d'une 5^e tache faible dicationique due à la protonisation du noyau indazolique non méthylé et qui n'apparaît pas pour C_1 et C_2 à cause du chlore en 3.

Identité des taches C_1 et C_2 , en nature sinon en importance relative.

4^e feuille. Identité parfaite des complexes homogènes dicationiques D_1 et D_2 . Existence d'une même faible tache secondaire monocationique mixte due à la présence d'un peu d'hydroxy-nitroso-indazole provenant d'une quaternisation initiale incomplète du nitro-6-indazole. Les composés non quaternaires moins solubles, sont difficiles à éliminer totalement. Pour le montrer on a préparé le même complexe sur du sel de nitroso-hydroxy-diméthyl-indazolium recristallisé. D_3 correspond au complexe précipité par salage, D_4 au chlorozincate précipité des eaux-mères. La tache secondaire est très affaiblie.

5^e feuille et 5^e feuille ^{bis}. Composés naphthaléniques. Identité des taches E_1 et E_2 . Pour E_2 deux taches jaunes: la plus éloignée de la ligne de départ est due aux ions Fe^{III} en excès; nous attribuons l'autre au complexe ferrique du dérivé dihydroxy-1,2 formé par oxydation secondaire.

Sur la feuille 5 ^{bis} E_4 se dédouble en une tache due à Fe^{III} , une tache neutre de quinone? une tache anionique de dérivé

dihydroxy  ? et une très faible tache à hauteur de celle de E_2 .

The Early Work on Reactive Dyes for Cellulose

By W. E. STEPHEN

I. C. I. Ltd., Dyestuffs Division, Manchester, 9

Although it is not difficult to make a dyestuff which will colour fibres it is a much more complex matter to make one which will withstand repeated washing or laundering. The ideal way of achieving this has long been recognised to be by formation of a covalent bond with the fibre so that the dye in fact becomes part of the fibre itself. The potentially rich rewards of developing a practical process for dyeing fibres, particularly cellulose, in a variety of fast, bright shades by a dye-fibre reaction have intrigued research workers for some sixty years, but although earlier attempts often produced interesting results they entailed the use of expensive and complicated processes that were unsuitable for technical and commercial exploitation.

Of the existing fibres, apart from cellulose, wool has often been a natural choice because it contains easily reactable amino and mercapto groups. The author was working on this topic in the early 1950's and prepared several types of dyestuffs including some containing 2:4-dichloro-triazin-6-ylamino groups for assessment as reactive dyes. It was hoped that by virtue of the high reactivity resident in such groups almost complete reaction with the fibre might be attained. About this time WARREN, REID and HAMALAINEN¹ published a paper which assessed an S.C.I. patented method for reaction of soda cellulose with cyanuric chloride. Following on this, I. D. RATTEE and the author, turning aside from their work on wool dyes, collaborated in investigating the possibility of achieving reaction between such dyestuffs containing a 2,4-dichlorotriazin-6-ylamino group and cellulose. It was found that when cotton yarns which had been treated with 15% caustic soda solution were immersed in a cold aqueous solution of such a dye and washed off, the resultant dyeing was exceptionally fast to washing. Thus, some fifty years after C. F. CROSS, E. J. BEVAN² and G. J. BRIGGS³ had achieved the first chemical combination of a dye with cellulose by a complicated process involving benzylation of soda cellulose, nitration, reduction, diazotisation and coupling to form an azo dye chemically bound with the fibre, the germ of a practical and commercially viable system for achieving the objective was found. This resulted in the first reactive dyes for cellulose, namely Procion dyes, being marketed in 1956. These early members of the range were dichlorotriazines;

marketing of the less reactive monochlorotriazinyl dyes being delayed until the optimum application conditions had been finalised.

In the intervening period subsequent to the work of CROSS and BEVAN, many attempts were made to achieve chemical combination of cellulose with dyestuffs mainly by formation of either an ester or an ether link between the dye and the cellulose but all failed for a variety of reasons to provide a method suitable for commercial exploitation. Often the synthetic routes to the finished dyeings were too laborious, involving as for example in the Cross and Bevan method, the nitration of a benzyolated cellulose and, in others, the reaction of a nitro aromatic intermediate carrying a suitable reactive group such as chloro-, chloromethyl-, chlorosulphonyl- or chloro-carbonyl- with so-called soda cellulose, followed by reduction of the nitro group, diazotisation and finally coupling with suitable components to produce a coloured cellulose. The treatment of cotton fabric with concentrated solutions of caustic alkali in water or ethanol in order to form alkali cellulose, which was usually considered to be a necessary step in forming a dye-fibre bond, had the disadvantage of leading to marked deformation of the fibre unless carried out under mercerisation conditions. Furthermore, the use of solvents such as chloroform or toluene, employed as carriers for the reactive intermediates was impractical and hazardous on the large scale. A further disadvantage of such methods was that the production of coloured cellulose was very inefficient, although McLAUGHLIN and MUTTON⁴ did claim a greater efficiency than was obtainable with systems previously tried, by washing soda cellulose with ethanol prior to reaction with *p*-amino-*o*-chloroacetophenone in boiling ethanol.

Some attempts were made to achieve reaction of intermediates or dyes in aqueous solution without preformation of soda cellulose. GUNTHER of I. G. Farben⁵ used derivatives of isatoic anhydride (e.g. the azo dyestuff sulphanilic acid → isatoic anhydride) in attempted reaction with cotton from aqueous solution, maintained mildly alkaline by the addition of sodium carbonate. The cotton was stated to be dyed an intense yellow despite the fact that the dyestuff molecules had very low substantivity for the fibre. The reasons why this system was not further developed are a little obscure but may be due to the ready hydrolysis of the dye-fibre bond.

¹ J. WARREN, J. D. REID and C. HAMALAINEN, *Text. Res. J.* 22 (1952) 584.

² C. F. CROSS and E. J. BEVAN, *Researches on Cellulose 1895-1900*, published 1907 by Longmans, Green, London, p. 39.

³ G. J. BRIGGS, *Z. angew. Chem.* 1 (1913) 255.

⁴ R. R. McLAUGHLIN and D. B. MUTTON, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 647.

⁵ U.K. Pat. 259,634 to Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

GUTHRIE⁶ obtained ether linkages with cellulose by use of sulphuric esters of alcohol side chains in the dye-stuff. A solution of 2-*p*-aminophenoxyethylsulphuric acid $\rightarrow$ *p*-cresol in warm caustic soda was padded onto cotton which was dried and baked at 110°C but unless long heating periods were used only pale yellow fixed dyeings resulted. The dyeings, however, had good fastness to washing but only moderate light fastness.

PEACOCK⁷ claimed the formation of nitrobenzyl ethers of cellulose when cotton was treated with dilute solutions of compounds of the type *p*-nitrobenzylphenyldimethyl ammonium chloride containing the stoichiometrical amount of sodium carbonate. The reacted cotton was put through a colour forming process of reduction, diazotisation and coupling to give dyeings of varying shades stated to be fugitive to light. Other workers used intermediates or dyes carrying onium groups both as part of the reactive system and as temporary solubilising centres. S.C.I.⁸ used quaternary compounds obtained from aromatic carboxylic acid amides with formaldehyde and a salt of a tertiary amine while Russian workers⁹ used compounds derived from benzyloxymethylpyridinium chloride. In both cases the fixation of either a nitrated intermediate or a dye was achieved by baking cotton padded with the solutions. The Russian workers postulated the formation of an ether linkage by their process.

One further method of historical interest in view of subsequent developments was the outcome of work in the laboratories of S.C.I. in the early 1930's. By this time this firm had already initiated their extensive research on cyanuric dyes, in the formation of which the well known stepwise reaction behaviour of cyanuric chloride towards amines was used to build up mainly substantive types for cotton, some purely azo, others containing mixed chromophores and with at least two of the three chlorine atoms replaced. In this work,¹⁰ partly the subject of reassessment already mentioned, HALLER and collaborators obtained a cyanurated cellulose still containing reactive chlorine which could be made to react with amino derivatives of chromophores or their precursors. Alternatively a chlorotriazinyl dye dissolved in organic solvent could be reacted with soda cellulose, but as in earlier work using similar technique these methods gave considerably degraded cellulose of little value for textile purposes. No water soluble dyes containing dichlorotriazinylamino groups were employed.

The dominating feature of most of this early work, GUNTHER'S⁵ and PEACOCK'S⁷ apart, was the use of severe conditions such as very strong caustic soda to prepare soda cellulose or the use of inert solvents. There was little study of the use of the mild conditions necessary

to render a colouration process both reasonably efficient and technically feasible. The reasons for this were probably two-fold. Firstly, the belief that cellulose was relatively inert—probably a logical consequence of the work on the preparation of cellulose derivatives for textiles and other purposes, where it is necessary to achieve a reasonably high degree of substitution in the cellulose chain on secondary as well as primary alcohol groupings—and secondly, the belief that the use of a highly reactive system in aqueous solution would mainly result in hydrolysis because the reaction with water is a homogeneous phase reaction and that with cellulose, heterogeneous.

Work by the author and I.D. RATTEE showed that if highly reactive dyes were suitably introduced into the fibre from an aqueous solution e.g. by padding and treated with aqueous alkali they then fixed rapidly. Although the degree of substitution was not high, the efficiency of the reaction or ratio of the degree of fixation with cellulose to the degree of hydrolysis with water was sufficiently great to provide the basis of simple attractive dyeing processes yielding fast dyeings over a satisfactory range of shades and depths of shade. That portion of the dyestuff which had hydrolysed and was not chemically bound to the fibre was removed by rinsing. The dye chosen for the early work was of the constitution of No. 1 in Table 1. Further work on this dye showed that reaction between the dye and cellulose could be complete in as little as 5 seconds at 100°C using alkali no stronger than sodium carbonate. Furthermore, it was found that by varying the pH or the temperature the reaction could be controlled so that the dye could be applied under most conditions likely to be encountered in dyeing practice, to give deeply coloured bluish-red shades.

Further examples of chlorotriazinylamino dyes, as listed in Table 1, were then prepared and the application methods more widely assessed. The dyes evolved were chiefly analogues of monoazo and anthraquinone acid wool dyes but were designed to study the effect of various structural changes on the efficiency of dye fixation. As an instance of this Dye 6 was closely analogous in structure to the direct dye Durazol Red 2B (Colour Index Direct Red 81) and was included to determine the degree of substantivity that would be tolerable in this type of dye. Different techniques were necessary in the preparation of these dyes. With the azo dyes the chlorotriazinyl nucleus was either attached directly to one of the azo components prior to forming the dye or in cases where coupling conditions could cause undue hydrolysis of the triazinyl chlorine atoms the aminoazo body was preformed and subsequently condensed with cyanuric chloride. This latter method had the advantage that where isomeric coupling was prone to occur, for example with alkaline coupled J-acid derivatives, reworking to remove the undesired isomer was possible before reaction with cyanuric chloride.

⁶ J.D. GUTHRIE, *Amer. Dyestuff Rep.* 41 (1952) 13 and 30, also U.S. Pat. 2,741,532 to J.D. GUTHRIE.

⁷ D.H. PEACOCK, *J. Soc. Dyers Colourists* 42 (1926) 53.

⁸ U.K. Pat. 533,073 to S.C.I. BASLE.

⁹ KURSANOV and SOLODKOV, *Zh. Prik. Khim* (U.S.S.R.) 16 (1943) 351.

¹⁰ U.K. Pat. 363,897, to S.C.I. BASLE.

Table 1. Dyes prepared for first assessment of Pad/Dry/Caustic Soda Fixation process

Dye No.	Constitution	No. of chlorine atoms on triazine nucleus (X + Y)	Shade of fixed dyeings on cotton	Light Fastness (1-8 scale) 1 to 2.5% shades
1		1.83	Bright bluish-red	4
2		1.91	Blue	5-6
3		1.92	Bright orange	5-6
4		1.87	Bright reddish orange	6 after coppered 6-7
5		2.0	Pale pink	4
6		1.93	Maroon in deep shades	3
7		1.92	Bright orange	6
8		1.66	Bright orange	6

Table 1 (continued)

Dye No.	Constitution	No. of chlorine atoms on triazine nucleus (X + Y)	Shade of fixed dyeings on cotton	Light Fastness (1-8 scale) 1 to 2.5% shades
9		1.93	Redder orange than 7 or 8	5-6
10		1.73	Bright bluish red Bluer than I	3-4
11		1.83	Bright red	4-5
12		1.68	Bright bluish red	5
13		1.84	Very pale yellow	-
14		1.97	Bright orange Yellow	6-7
15		3.78 for 2X + 2Y	Weak Yellow	4
16		1.84	Greenish Yellow	4
17		1.8	Bright Red	5

Table 1 (continued)

Dye No.	Constitution	No. of chlorine atoms on triazine nucleus (X + Y)	Shade of fixed dyeings on cotton	Light Fastness (1-8 scale) 1 to 2.5 % shades
18		2.0	Yellow	6-7
19		0.93	Bright bluish-red	6
20		0.90	Yellow	-

Table 2. Loss of reactive chlorine by dyes on storage

Dye No.	Constitution	No. of chlorine atoms on triazine nucleus (X + Y) When first isolated	After storage days	
				X + Y
3		1.92	28 89	1.7 0.39
4		1.87	62 149 190	1.7 1.48 1.44
8		1.66	33 76	1.48 0.62
9		1.93	28 70 107	1.93 1.87 1.87

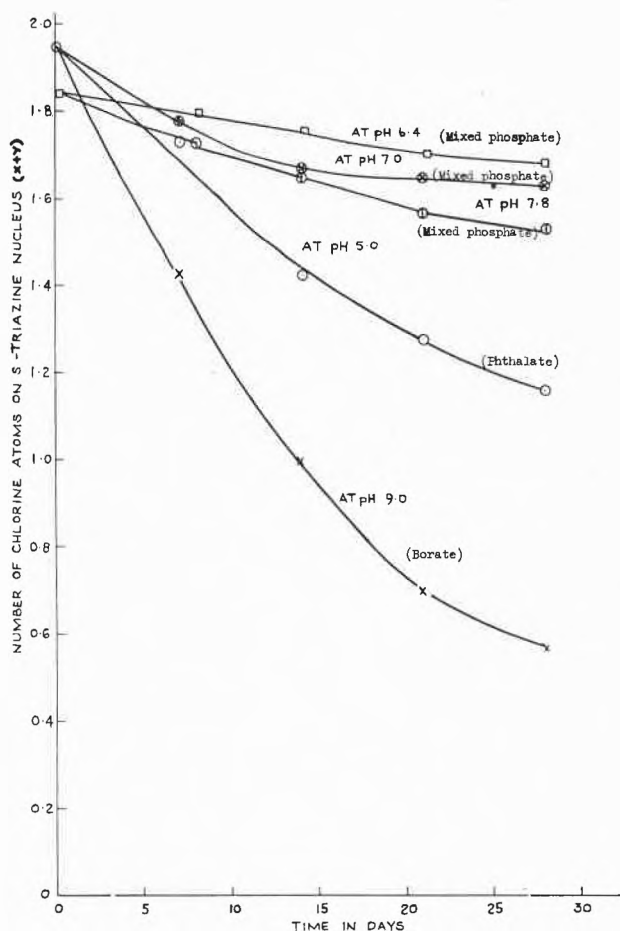
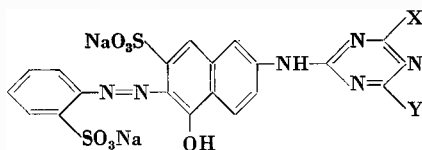


Figure 1. Rates of hydrolysis of dye 3 in aqueous solutions buffered at different pH values



When the dyes 1 to 18 in Table 1 were applied to cotton by the padding process it soon became evident that adequate water solubility was essential. Solutions of dyes 2 and 6 tended to gel and, in consequence, did not fix as efficiently as dye 1 at room temperature, but fixed at 95°C gave much improved results, presumably due to the increased mobility of the dye within the fibre. In most cases it was found that fixation was improved at 95°C but the improvement with those dyes based on dichlorotriazinyl H-acid was small. All the other dyes except 15 and 16 had adequate solubility in cold water and most of the dyeings obtained were bright and had good fastness to severe washing and soda boiling. Often the fastness properties were of the same order as those obtainable from vat dyestuffs. This work formed the basis of the first patented application method.¹¹

¹¹ U.K. Pat. 797,946 and 798,121 to I.C.I. Ltd.

A comparison was made of the efficiency of the new colour fixing process using a 2% solution of dye 10 with that of the method described in Ex. 3 of U.K. Patent 363,897 giving the same fixed dyestuff by reacting cyanurated cellulose with H-acid and then with diazo *m*-xylydine. Of the 1.9% of pure dye 10 padded on to the fibre 1.6% was fixed, representing an 83% efficiency whereas only 2% of the cyanuric chloride employed for reaction with soda cellulose ultimately became fixed as dyestuff by the patented method.

The varying chlorine contents of the dichlorotriazinyl dyes listed in Table 1 illustrated that the extent of hydrolysis during preparation and drying varied from dye to dye. Commercial usefulness of these dyes demanded that they should retain close to two chlorine atoms per triazine nucleus for considerable periods and in consequence storage stability was investigated. No such difficulties arose with the less reactive monochlorotriazinyl dyes such as dye 19 which, however, required more vigorous application conditions. Samples of the dichlorotriazinyl dyes were kept in glass stoppered bottles and analysed for varying periods up to 12 months. As expected a wide variety of behaviour was observed. The most interesting results arose with the two pairs of dyes 3 and 4 and 8 and 9 which differed in constitution only in that one of the sulphonic acid groups was replaced by a carboxylic acid group in the other dye of each pair. As illustrated in Table 2, the dyes with carboxylic groups were much the more stable on storage and it was considered that this increase in stability was due to an internal buffering effect which could be assigned to these groups.

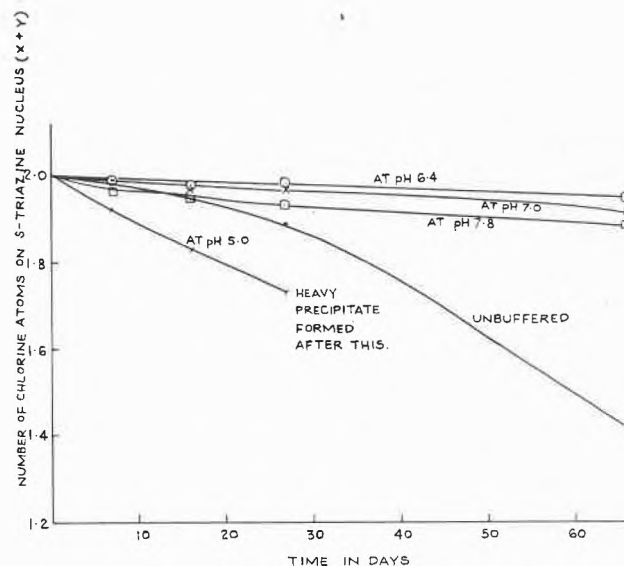
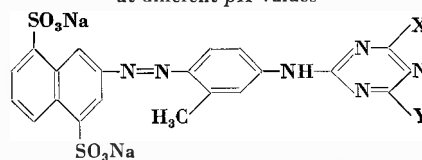


Figure 2. Rates of hydrolysis of dye 14 in aqueous solutions buffered at different pH values



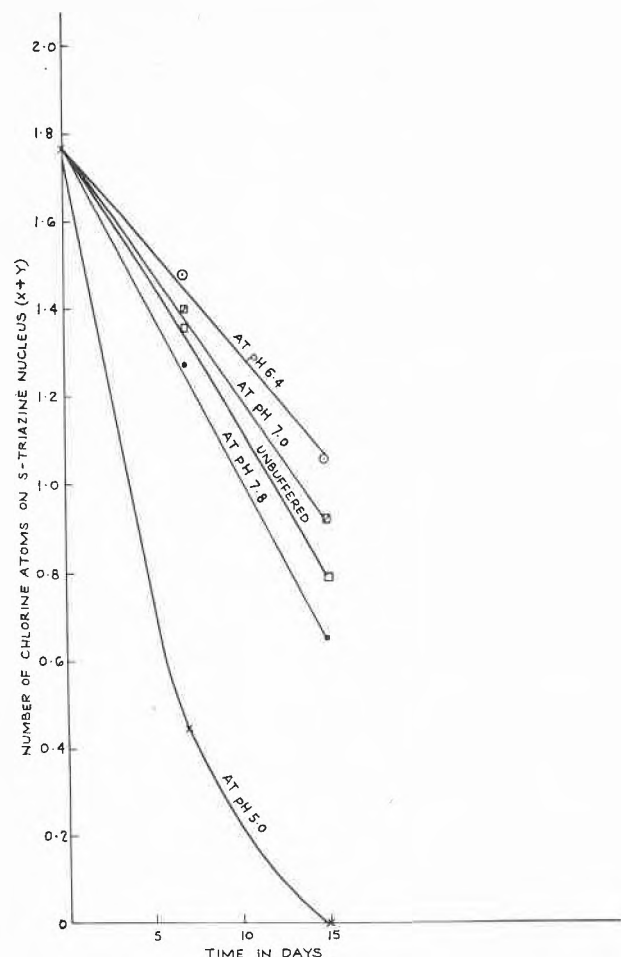
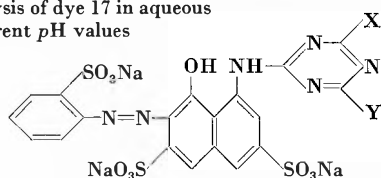


Figure 3. Rates of hydrolysis of dye 17 in aqueous solutions buffered at different pH values



Other factors such as lower solubility of the more stable dyes could have been of equal or greater importance but the idea of internal buffering suggested the possibility of controlling hydrolysis on storage by admixture with external buffers. Dye 3 was chosen for detailed investigation of the effect of external buffers because of its high solubility and fairly rapid hydrolysis on storage. Solutions stored over a range of pH and analysed after various times of storage—the results are plotted in Figure 1—showed clearly that the minimum rate of hydrolysis occurred at pH 6.4. The rate of hydrolysis at pH 7 was only slightly higher whereas at pH 9 the rate of hydrolysis was high. A sample of dye 3 was intimately mixed with a mixture of anhydrous potassium dihydrogen phosphate and anhydrous disodium hydrogen phosphate in proportions to give pH 6.8 when dissolved and stored alongside an unbuffered control. The reactive chlorine content of the dye in the two samples over varying periods up to 14 months are illustrated in Table 3.

Table 3. Reactive chlorine content of buffered and unbuffered samples of dye No. 3 after varying periods at 20°C

No. of days Samples stored	Reactive chlorine atoms on triazine residue	
	In unbuffered sample	In buffered sample
14	1.84	1.92
21	1.84	1.92
43	1.85	1.92
62	1.74 (Acid to Congo Red paper)	1.92
107	0.86	1.94
252	0.6	1.94
429	0.58	1.83

These results indicated that hydrolysis of the buffered sample was greatly retarded and patent protection was obtained for this important development in overcoming instability of dichlorotriazinyl dyestuffs.¹² Further systematic study showed that wide differences in the rate of hydrolysis between the dyestuffs such as are represented in Figures 1 to 4 was largely reflected in wide differences in reactivity. In consequence, an appreciable amount of work was necessary in an endeavour to link reactivity with constitutional variation.

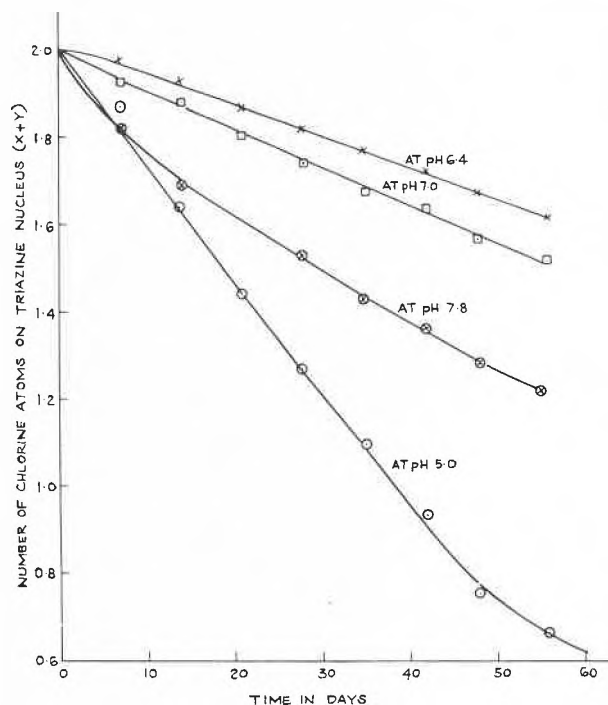
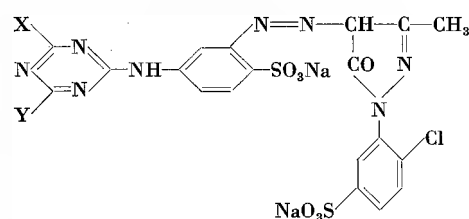


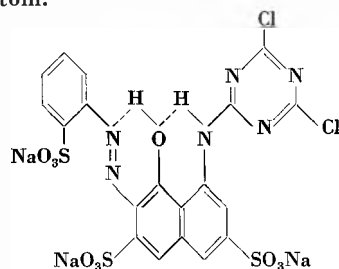
Figure 4. Rates of hydrolysis of dye 18 in aqueous solutions buffered at different pH values



¹² U.K. Pat. 838,337 to I. C. I. Ltd.

While synthetic work was undertaken in this direction a more detailed kinetic study of the hydrolysis of cyanuric chloride itself and various 2-arylamino-4,6-dichloro- and 2,4-diarylamino-6-chloro-*s*-triazines was undertaken by my colleague S. HORROBIN.¹³ This work emphasised that the reactivity of the chlorine atoms in the triazine nucleus was greatly dependent upon the electron density on the nitrogen atom linking the triazine residue with the dyestuff. When this link was an unsubstituted imino group this was mainly dissociated as a negatively charged anion under alkaline conditions and the reactivity of the chlorine atoms was considerably less than in the analogous compounds using alkylated imino linking groups which prevented dissociation.

Since both dyes 3 and 17 contained an unsubstituted imino linking group the reasons for the considerable difference in their reactivities was not clear. Nevertheless, in the cases of dyes derived from dichlorotriazinyl H-acid there is an opportunity for hydrogen bonding, not only between the hydroxy group and the azo group, but more particularly between the linking imino group and the peri oxygen atom.



Hydrogen bonded form of dye 17

This hydrogen bonding possibly impedes ionisation of the linking imino group. Such a possibility of hydrogen bonding with the linking imino group does not arise with dyes of type 3. There was some evidence (see Figures 2 and 3) that the rates of hydrolysis at pH 5 outstripped those in unbuffered solutions suggesting that the hydrolysis was catalysed by the use of phthalate buffer. Kinetic studies confirmed the adverse catalytic effect of carboxylate buffers¹³ and it was unfortunate that the region of minimum hydrolysis rate (pH 3–6) required this type of buffer. Buffering in the required pH range was satisfactorily achieved by use of aminoarylsulphonic acids in which the amino group is twice substituted by alkyl (other than methyl), cycloalkyl or aralkyl.¹⁴ In a few cases this type of buffer had decided advantages over phosphate buffers in conferring stability to dye powders. Examination of other buffering systems failed to reveal any superior to those based on phosphates and disubstituted arylamine sulphonic acids.

Following the satisfactory solution of the stability problem, a range of three Procion dyes, the first commercial range of reactive dyes for cellulose, was deve-

loped. The principle had been demonstrated that reactive groups can be chosen which are reasonably stable in aqueous solution but which will react under very mild conditions with cellulose rather than with water provided that the dye can penetrate into the cellulose. Further application methods, particularly for printing and batchwise dyeing, required to be worked out and it was also evident that many other reactive groups with equally interesting possibilities had yet to be evaluated. It is of interest that over 200 different reactive groups were examined in subsequent work.

It was found by F. ALSBERG¹⁵ that chlorotriazinyl dyes could be satisfactorily printed by use of a sodium alginate thickener, urea and sodium bicarbonate in the print paste. This obviated the undesirable effect of cross linking with the usual starch thickeners. Prints with this composition were fixed to the cloth by steaming or alternative means of heating for a very short time. The practical success of alginate thickeners is probably due to the lack of primary alcohol groups, the lower reactivity of the secondary hydroxyl groups and repulsion of the anionic dye molecules by the ionised carboxyl groups in the alginate.

A satisfactory batchwise dyeing method was also evolved. This required the dye to be applied to the fabric from long liquors (e.g. liquor to goods ratio of 30:1) and was achieved by application from a neutral bath containing salt until the dye had been absorbed by the fibre when sodium carbonate was added to achieve fixation. Dye fixation required some 90 minutes for optimum effect. Table 4 tabulates for several of the dyes already mentioned the degree of dye bath exhaustion (E_s), on adding 30 g/litre of salt, (E_f) dye-bath exhaustion after adding 1 g/litre of soda ash and F_a the percentage fixation relative to the total dye present originally in the dye-bath.

Table 4. Fixation of dyes by batchwise dyeing

Dye	E_s	E_f	F_a
3	61%	98%	92%
14	91%	99%	70%
17	30%	74%	60%
18	17.5%	48%	48%

From these results it was evident that better fixation efficiency was being achieved with dyes which were more readily absorbed by the yarn, namely the more substantive dyes. Dyes 3 and 14 would both be expected to have an inherent substantivity in view of their structural relation to direct dyes whereas dyes 17 and 18 would be expected to be deficient in substantivity. In general, the fastness properties of these dyeings were similar to those obtained by the pad-fix method.

¹³ S. HORROBIN, *J. Chem. Soc.* 1963, 4130.

¹⁴ U.K. Pat. 842,933 to I. C. I. Ltd.

¹⁵ F. ALSBERG, W. CLARKE and A. S. FERN, *J. Soc. Dyers Colourists* 75 (1959) 89.

The evolution of these new methods of application serves to emphasise the versatility of the Procion dyes and makes it possible for them to be used not only in dyehouses equipped with modern machinery for continuous application but also by less well-equipped establishments using simpler batchwise methods. The main attraction of Procion dyes lies in their brightness of shade, hitherto unobtainable on cotton, high fastness properties and ease of application. As time progressed the end uses of Procion dyes have been extended and they have also, for example, found considerable outlet in the dyeing of leather.

In order to provide a wider range of shades new members to add to the first three Procion dyes were sought utilising the various types of azo combinations and other chromophores known to be associated with particular shades.¹⁶

One particular aspect was the provision of bright turquoise shades. The easiest way of achieving such dyes was by use of copper phthalocyanine sulphonic acid chlorides condensed, for example, with phenylene diamine sulphonic acids and subsequently with cyanuric chloride,¹⁷ or by condensation of phthalocyanine polysulphonyl chlorides with amines of the type $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ where X may be chlorine, bromine or sulphate,¹⁸ or with ethyleneimine¹⁹ or with an amine containing at least one 3-chloro-2-hydroxypropylamino group.²⁰

Orange to red azo dyes with good bleach fastness were obtained by use of 2-naphthylamine-1-sulphonic acid or 1,5-disulphonic acid as diazo components.²¹ The improvement of bleach fastness can probably be ascribed to the displacement of the sulphonic acid in the 1-position of the naphthalene residue by halogen (cf. ref. ²²).

Concurrently with work on dichlorotriazine dyes, application methods for the less reactive monochlorotriazine dyes such as dyes 19 and 20 in Table 1 were worked out. It was found that these dyes could be fixed on cellulose at high temperatures by either dyeing or printing techniques and, moreover, had the advantage of greater stability in the print paste than the more reactive dichlorotriazine dyes. In consequence, a range of such dyes for high temperature application (Procion H dyes) was evolved and marketing commenced in early May, 1957.

In search of dyes approaching in reactivity those with either dichlorotriazinyl or monochlorotriazinyl groups, several other alternative replaceable groups and reactive systems were of necessity examined and this work has continued well beyond the period that this paper covers.

With triazine dyes, it was found that several replaceable groups alternative to chlorine could be introduced,

namely bromo, fluoro, sulpho, thiocyno and other groups of the type SR where R is an electro-negative group. Another useful labile system disclosed by this early work was a phenoxy group with an electro-negative substituent such as sulpho.²³ The replacement of the chlorines in cyanuric chloride by other labile groups was usually relatively straightforward, involving direct reaction with HX where X is the labile group under suitable ionising conditions. To introduce a sulphonic acid group²⁴ reaction was obtained between the chlorotriazine and sodium sulphite. Analysis showed the dyes now contained sulpho groups in place of chloro groups. The fact that these were sulpho groups and not sulphite esters was established by making the corresponding mercapto compounds, oxidising to the sulphonic acid compounds and proving identity of the two products.

Replacement of one chlorine atom in a dichlorotriazinyl dye by a non-labile substituent offered a wide possibility of varying the reactivity of the resulting monochlorotriazinyl dye. This also enabled one to vary the properties such as affinity and solubility of the dye to suit required end applications. In this connection the use of amines was important since the solubility and affinity of a particular dye could be varied appreciably by using, for example, many primary arylamines, N-methylarylamines and sulphonated arylamines. It was soon realised that the reactivity of monochloromono-hydroxytriazinyl dyes is depressed in alkaline media, probably due to ionisation of the hydroxyl.

The chlorine atoms of chlorotriazinyl derivatives are readily removed by nucleophilic agents because they are activated by the three electro-negative nitrogen atoms as well as by other substituents present in the triazine. Chlorine containing diazines were found to be less reactive than the chloro-s-triazine but nevertheless 2:4:6 trichloropyrimidine reacted satisfactorily with amino dyestuffs to give products capable of being fixed on cellulose.²⁵ Since then commercially important ranges of reactive dyes derived from either 2:4:6-trichloro- or 2:4:5:6-tetrachloropyrimidines have appeared under the Reactone (Geigy) and Drimarene (Sandoz) labels.²⁶ Although the di- and trichloropyrimidyl dyes devoid of more electronegative groups than chlorine in the 5-position are much less reactive than dichlorotriazinyl dyes and are of little value for cold dyeing they are quite well suited to printing and hot continuous dyeing. Because of their lower reactivity the times for fixation may be somewhat longer and the temperatures somewhat higher. Some enhancement of the reactivity of the chlorine atoms in chloropyrimidinyl dyes was achieved by introduction of a nitro group in the 5-position but the resulting dyeings were deficient in fastness to severe

¹⁶ U.K. Pat. 785,120, 785,222, 826,405, 838,340, 838,341, to I.C.I. Ltd.

¹⁷ U.K. Pat. 805,562, to I.C.I. Ltd.

¹⁸ U.K. Pat. 826,689, to I.C.I. Ltd.

¹⁹ U.K. Pat. 830,246, to I.C.I. Ltd.

²⁰ U.K. Pat. 830,847, to I.C.I. Ltd.

²¹ U.K. Pat. 836,248 and 837,990, to I.C.I. Ltd.

²² A.G. GREEN and K.H. VAKIL, *J. Chem. Soc.* 113 (1918) 40.

²³ U.K. Pat. 846,765, to I.C.I. Ltd.

²⁴ U.K. Pat. 849,772, to I.C.I. Ltd.

²⁵ U.K. Pat. 822,047, to I.C.I. Ltd.

²⁶ (a) M. CAPPONI, E. METZGER and A. GIMARA, *Amer. Dyestuff Rep.* 50 (1961) 505; (b) H. ACKERMANN and P. DUSSY, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1167.

washing. This was possibly traceable to over-activation by the nitro group weakening the dye-fibre bond since further work at a later date²⁷ has illustrated that such dyes containing a cyano group in the 5-position of the pyrimidinyl ring have high reactivity and give satisfactory dyeings.²⁷ Of several halogeno heterocyclic groups examined during the early stages as possible replacements for halogenotriazinyl groups, few showed promise, either on grounds of cost or low reactivity, although subsequent work has shown the efficacy of 2,3-dichloroquinoxaline-6-carbonyl as a reactive group. This group has been utilised in a commercial range of dye-stuffs in recent years by Farbenfabriken Bayer AG.²⁸

Among other reactive systems evaluated during this early work one of the most interesting was the use of sulphon fluoride groups which had sufficient reactivity to approach closely the properties of dichlorotriazinyl groups.²⁹ Of other groups evaluated at that time there may be mentioned ω -chloropropionyl, chloroacetyl, chloroalkylsulphamyl, β -sulphatoethyl, γ -chloro- β -hydroxypropyl.

The above account has been concerned primarily with some of the work done on reactive dyes for cellulose by the author and his collaborators prior to 1957. Since that time both I.C.I. and other dye manufacturers have been very active in the field of reactive dyes for cellulose and it appears likely that this research will continue for many years to come. Of ranges other than Procions, Reactones and Drimarenes that are interesting by virtue of the reactive group utilised, particular mention should be made of that using the β -sulphatoethylsulphonyl group, as represented by Remazol (Hoechst) range of reactive dyes. Remazol dyes are interesting in reacting via a generated vinyl sulphonyl group to form an ether type linkage with the cellulose. The true ether-like nature of this compound is, however, a little suspect in that the resulting dyeings are less fast to alkaline washing than the ester type linkages formed with Procion dyes or Drimarene dyes.

At the time the above work was done, evidence for the reaction of reactive dyes with the fibre was only indirect. Thus, dyeings of Procion Yellow R could be reduced on the fibre and after thorough washing, the fabric could be diazotised and coupled with a naphthol sulphonc acid to yield a dyeing with similar fastness properties. Further work by VICKERSTAFF,³⁰ WEGMANN³¹ and others gave indirect evidence but final proof was eventually achieved by ZOLLINGER, STAMM and others³²

by means of microbiological degradation of cellulose dyed with reactive dyes and identification of glucose in the hydrolysate state of a dyed, soluble degradation product.

One of the surprising features of Procion dyes is their preferential reaction with cellulose rather than with water. This subject has been investigated by my colleagues PRESTON and FERN³³ and SUMNER *et al.*³⁴ and they have shown that the Procion reaction takes place with ionised cellulose and with hydroxyl ions of water, the ratio of the bimolecular reaction constants of a dye for cellulose ions to that for hydroxyl ions being constant at varying alkali concentrations. The preferential reaction for cellulose is attributed firstly, to the affinity of the dye for the fibre causing the concentration of the dye in that phase to be as much as 500 times greater than in the water and secondly to the lower dissociation constant of cellulose compared with water causing a greater proportion of cellulose-O⁻ ions than of hydroxyl ions at any given pH. These factors will of course be equally applicable to dyeing systems using groups less reactive than the dichlorotriazinyl and the extent of reaction between fibre and dye will be dependent upon the reactivity of the dye. It is in the matter of high reactivity that the dyes of the Procion range are outstanding for it endows them with their great versatility, allowing them to be fixed efficiently on cotton by a wide variety of methods employing varying degrees of alkalinity and fixation times. The failures of the previous methods tried were probably due to a great extent to the lack of sufficient reactivity in intermediates or dyes used even though the cellulose used was in its most highly ionised form.

The discovery of the first system for achieving chemical combination between dyestuff and cellulose suitable for commercial use has been followed by world-wide research on reactive dyes not confined only to those suitable for application to cellulose. Work on dyes for other fibres has been revitalised and catalysed. Simultaneous with the development of the Procion dyes a range of reactive dyes for nylon called Procinyls has been introduced by I.C.I. Ltd. and of later date their range of reactive dyes for wool—the Procilans, has been marketed.

The author wishes to acknowledge the collaboration of many colleagues in much of the work outlined in this paper and to thank Dr. N.S. CORBY and Dr. R. R. DAVIES for their help in preparing the paper for publication.

Drimarene is the registered trade mark of Sandoz Ltd. Procion and Durazol are the registered trade marks of Imperial Chemical Industries Limited. Reactone is the registered trade mark of J. R. Geigy, S. A. Remazol is the registered trade mark of Farbwerke Hoechst AG.

²⁷ U.K. Pat. 917,780, to I.C.I. Ltd.

²⁸ K. G. KLEB, E. SIEGEL and K. SASSE, *Angew. Chem.* 76 (1964) 423.

²⁹ U.K. Pat. 819,320, to I.C.I. Ltd.

³⁰ T. VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Colourists* 73 (1957) 237.

³¹ J. WEGMANN, *Melliand Textilber.* 39 (1958) 1006.

³² (a) O. STAMM, H. ZOLLINGER, H. ZAHNER and E. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1123; (b) R. C. SENN, O. STAMM and H. ZOLLINGER, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 261.

³³ C. PRESTON and A. S. FERN, *Chimia* 15 (1961) 177.

³⁴ W. INGAMILLS, H. SUMNER and G. WILLIAMS, *J. Soc. Dyers Colourists* 78 (1962) 274.

Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen und deren Verhalten in der Foulardfärberei

Von M. CAPPONI und R. C. SENN

SANDOZ AG, Basel

1. Einleitung

Um die ständig wachsende Produktion an Textilien auf dem Gebiete der Cellulosefasern und deren Mischungen mit Synthefasern auf rationelle Weise zu bewältigen, geht die Veredlungsindustrie in steigendem Maße auf kontinuierliche Färbeverfahren über. Auch die Bekleidungsindustrie hat rationalisiert und stellt ihre Erzeugnisse in hohen Auflagen her. Die modernen Konfektionierungsmethoden verlangen deshalb Stoffe, welche hinsichtlich Musterkonformität an jeder beliebigen Stelle einer Partie höchsten Ansprüchen zu genügen vermögen. Um diese Ziele zu erreichen, wurde in den letzten Jahren sowohl auf maschinentechnischem wie auch auf chemischem Gebiet intensive Forschungsarbeit geleistet. Die Forschungsarbeit seitens der chemischen Industrie fand in zahlreichen Publikationen ihren Niederschlag. Unter diesen sind für uns vor allem diejenigen Arbeiten von Interesse, die sich mit der Messung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Reaktivfarbstoffe und den Zusammenhängen dieser Größen mit der Ausbeute von Färbeverfahren befassen.

Die Berechnung der färberischen Ausbeute geschieht im Falle der Reaktivfarbstoffe, wie SUMNER und VICKERSTAFF gezeigt haben¹, mittels einer vereinfachten Form der Gleichung von DANCKWERTS, wobei unter färberischer Ausbeute der Anteil vom total eingesetzten Farbstoff verstanden wird, der mit der Faser reagiert hat.

$$\text{Färberische Ausbeute} \sim \frac{S}{L} \cdot \frac{F_F}{F_W} \cdot \sqrt{D} \cdot \frac{\sqrt{k_F}}{k_W}$$

S = spezifische Faseroberfläche,

L = Flottenverhältnis,

$\frac{F_F}{F_W}$ = Substantivität,

D = Diffusionskoeffizient,

k_F = Geschwindigkeitskonstante der Fixierung,

k_W = Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse.

Von den einzelnen Gliedern dieser Gleichung ist S als spezifische Faseroberfläche eine Materialkonstante. Sie beträgt bei Cellulosefasern nach VICKERSTAFF $23 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$. Das Flottenverhältnis L ist eine verfahrenstechnische Gegebenheit. Der Quotient $\frac{F_F}{F_W}$ ist ein Ausdruck für die

Substantivität und ist unter gegebenen Bedingungen eine Materialkonstante des Farbstoffes. Der Diffusionskoeffizient D ist ein Proportionalitätsfaktor für die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Faseroberfläche diffundierende Farbstoffmenge. D ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, Zusammensetzung des Lösungsmittels und Beschaffenheit des Substrates, ist aber unter gegebenen Verhältnissen ebenso eine physikalisch-chemische Konstante des Farbstoffes. k_F und k_W sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Farbstoffes mit der Faser bzw. mit dem Wasser. Sie sind ein Ausdruck für die Reaktivität der Farbstoffe.

Verschiedene Autoren haben sich mit Untersuchungen über die Reaktivität befaßt. Die Kinetik der Hydrolyse-reaktion kann auf chromatographischem^{3, 4} und auf färberischem Wege verfolgt werden⁵. Durch Analogieschlüsse kann man aus den Reaktionsgeschwindigkeiten mit wasserlöslichen Modellschubstanzen, z. B. Alkoholen oder Zuckern^{6, 7, 8}, auf die Fixiergeschwindigkeit schließen. Auch anhand von Färbvorgängen kann k_F näherungsweise bestimmt werden^{5, 6}; diese Methode ist von HILDEBRAND und BECKMANN⁴ vervollkommen worden. Eine letzte Möglichkeit ist die in England entwickelte Berechnungsmethode mit Hilfe der DANCKWERTS-Gleichung^{1, 9}, wobei die Werte für Ausbeute, spezifische Oberfläche, Flottenverhältnis, Substantivität, Diffusion und k_W eingesetzt werden.

2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit ist aus den für Reaktivfarbstoffe besonders wichtigen Anwendungsgebieten das Foulardfärbeverfahren in einigen seiner Ausführungen herausgegriffen. Es soll an ihm der Einfluß des Diffusionskoeffizienten und der Substantivität auf das Ergebnis von Baumwoll- und Viscosefärbungen gezeigt werden.

³ U. BAUMGARTE und F. FEICHTMAYR, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 267.

⁴ D. HILDEBRAND und W. BECKMANN, *Melliand Textilber.* 45 (1964) 1138.

⁵ E. BOHNERT und R. WEINGARTEN, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 1036.

⁶ H. ACKERMANN und P. DUSSY, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1167.

⁷ T. L. DAWSON, A. S. FERN und C. PRESTON, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 120.

⁸ U. BAUMGARTE und F. FEICHTMAYR, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 163.

⁹ C. PRESTON und A. S. FERN, *Chimia* 15 (1961) 177.

¹ H. H. SUMNER und T. VICKERSTAFF, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1161.

² T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, London 1954, S. 172.

Zu diesem Zwecke waren Prüfverfahren zu entwickeln, einerseits zur Messung der physikalisch-chemischen Größen und andererseits zur Beurteilung des färberischen Verhaltens. Im weiteren stellte sich die Aufgabe, auf Grund der gefundenen Zusammenhänge Wege zur Verbesserung der Färbverfahren hinsichtlich Betriebssicherheit aufzuzeigen.

3. Substantivitätsmessung

Unter der Substantivität wird, wie bereits erwähnt, das Verhältnis zwischen der Konzentration des aufgezogenen und des in Lösung gebliebenen Farbstoffes nach dem Erreichen des Färbegleichgewichtes verstanden¹⁰. Es handelt sich also um einen Verteilungskoeffizienten, der ein Maß für die Affinität zwischen Farbstoff und Substrat ist. In der färberischen Praxis hat sich ein anderer Begriff eingebürgert, das Aus- oder Aufziehvermögen. Dieses sagt aus, wieviel Prozent des total eingesetzten Farbstoffes unter den gegebenen Bedingungen auf die Faser aufgezogen hat. Mißt man diesen Wert nach dem Erreichen des Färbegleichgewichtes, so ist auch er ein Maß für die Affinität zwischen Farbstoff und Substrat, wenn man unter Standardbedingungen arbeitet. Er kann wie folgt mit der Substantivität in Beziehung gebracht werden:

$$\frac{F_F}{F_W} = \frac{A}{L(100-A)} = \frac{x \cdot A}{100-A}$$

F_F = Farbstoffkonzentration auf der Faser,
 F_W = Farbstoffkonzentration in der Flotte,
 A = Ausziehvermögen,
 L = Flottenverhältnis 1 : x.

Die Definition zwingt uns, die Substantivität bzw. das Ausziehvermögen unter Bedingungen zu bestimmen, unter denen die Reversibilität des Färbvorganges gewährleistet ist, d.h. es darf keine chemische Fixierung eintreten. Dies ist prinzipiell auf zwei verschiedene Arten möglich. Man arbeitet entweder neutral und verwendet intakten reaktiven Farbstoff, oder man arbeitet unter praktischen Färbbedingungen bzw. in alkalischem Medium, wobei man inaktiven oder hydrolysierten Farbstoff verwenden muß. Die erste Methode erscheint auf den ersten Blick unrealistisch, da erwartet werden darf, daß sowohl Farbstoff wie Substrat sich im alkalischen Medium anders verhalten als im neutralen. Versuche nach der andern Methode wurden von PRESTON und FERN⁹ mit Farbstoffen ohne Reaktivgruppe und mit aminolysiertem Farbstoff und von uns selbst mit hydrolysierten Drimarenfarbstoffen durchgeführt. Bei unsern Versuchen zeigte sich eine weitgehende Unabhängigkeit der Substantivität vom pH (Abb.1), wobei die Ionenstärke des Puffers derjenigen des unten beschriebenen Normverfahrens entspricht. Wir erachten es deshalb als zulässig, die Substantivitätsmessungen in neutralem

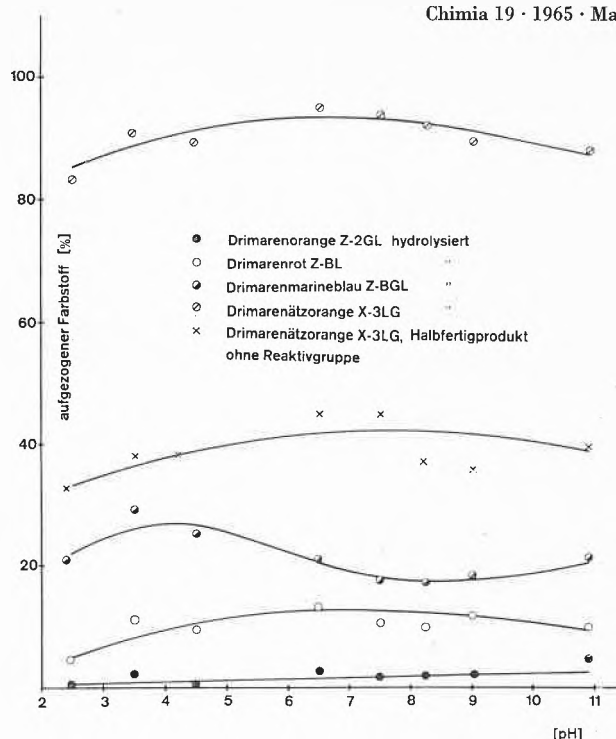


Abb. 1. Substantivität in Abhängigkeit vom pH-Wert

Medium und an aktivem Farbstoff vorzunehmen, sofern nicht in Ausnahmefällen bei hohem pH zusätzlich löslichmachende Gruppen in Aktion treten. Unser Meßverfahren ist das folgende:

10 g mercerisiertes Baumwollgarn werden in einer Flotte, enthaltend 0,05 g Farbstoff und 30 g/l Kochsalz, bei 50°C und einem Flottenverhältnis von 1:30 auf einem thermostatierten Färbbad mit automatischer Umziehvorrückung (Typ AHIBA) solange gefärbt, bis die Farbstoffkonzentration in der Flotte nicht mehr abnimmt. Die Endkonzentration wird, wie auch die Konzentrationsabnahme, kolorimetrisch bestimmt. Sie wird in % vom Farbstoffgehalt einer Färbeflotte gleicher Zusammensetzung angegeben, die während der gleichen Zeitdauer, aber ohne Garn, auf 50°C gehalten wurde, und stellt das Ausziehvermögen A dar.

Die auf diese Weise erhaltenen Substantivitäten werden am Schluß des Abschnittes über die Diffusion diskutiert.

4. Diffusionsmessung

Für die Bestimmung der Diffusion von Farbstoffen in Cellulose sind in der Literatur eine große Anzahl von Methoden beschrieben, die aber zum Teil einen sehr großen Arbeits- und Meßaufwand erfordern. Unter diesen Methoden erschien uns diejenige am geeignetsten, die den Diffusionskoeffizienten anhand der Eindringtiefe in das Substrat bestimmt. Wir versuchten zuerst die Methode von MORTON *et al.*¹¹ Hierbei wird die Eindringtiefe des Farbstoffes mikroskopisch an einem Film be-

¹⁰ H. ZOLLINGER, *Textil-Rdsch.* 15 (1960) 75.

¹¹ T. H. MORTON, J. BOULTON, A. E. DELPH und F. FOTHERGILL, *J. Text. Inst.* 24 (1933) P 113.

stimmt. Dieser wird in der Weise zwischen zwei planparallelen Platten eingespannt, daß der Farbstoff nur von der Kante her Zutritt hat. Da die Eindringtiefe sich in der Größenordnung um 1 mm bewegt und die Grenze zwischen dem gefärbten und ungefärbten Film nur unscharf ist, erwies sich die Methode bei visueller Arbeitsweise als zu ungenau. Wir versuchten es in der Folge mit einer uns von MINORU SEKIDO¹² mitgeteilten Methode zur Diffusionsmessung von Dispersionsfarbstoffen in Polyester. Sie erwies sich nach einigen Abwandlungen auch für unsere Zwecke als brauchbar.

Danach wird eine 40 cm lange und 4 cm breite Cellophanfolie vom Typ PT 600 (Stärke 60 g/m²) durch 15-minütiges Kochen in destilliertem Wasser vorgequollen; die Filmdicke beträgt nun etwa 0,085 mm. Der Film wird sofort nach dem Auskochen naß auf ein Glasrohr von etwa 8 cm Länge und einem Durchmesser von 9,5 mm gewickelt und mit einem hydrophoben Garn, z. B. Polyesterarn, an beiden Seiten abgebunden. Der so präparierte Film wird bis zur Weiterverwendung unter destilliertem Wasser aufbewahrt. Zur Messung wird die Filmrolle auf den Materialträger eines automatischen Färbades (vgl. voriges Kapitel) gesteckt und in 300 ml Färbeflotte gebracht. Als Standardbedingungen wählten wir eine Konzentration von 0,75 g Farbstoff und 4,0 g Kochsalz in 300 ml dest. Wasser und eine Temperatur von 95°C. Wir kamen je nach dem Diffusionsvermögen der Farbstoffe mit Färbezeiten von 20 min bis 4 h aus. Nachher wird der Film sofort entrollt und zum Trocknen flach auf eine Glasscheibe geklebt. Das Aussehen derart hergestellter Filme ist in Abb. 2 (S. 277) dargestellt.

Um nun den Diffusionskoeffizienten nach der Formel

$$D = \frac{x^2}{2 \cdot t} \quad 13, 14, 15$$

(D = Diffusionskoeffizient, x = Eindringtiefe, t = Diffusionszeit)

zu berechnen, benötigen wir die Eindringtiefe. Es läßt sich jedoch an solchen Filmen die Eindringtiefe nicht visuell bestimmen, da der Übergang zwischen gefärbtem und ungefärbtem Material ein allzu unmerklicher ist. Auch spektrophotometrisch läßt sich die vorderste Grenze des eingedrungenen Farbstoffes nicht fassen. Wir wählten deshalb folgendes recht vereinfachte Verfahren: Die optische Dichte jeder einzelnen Filmlage wird bei

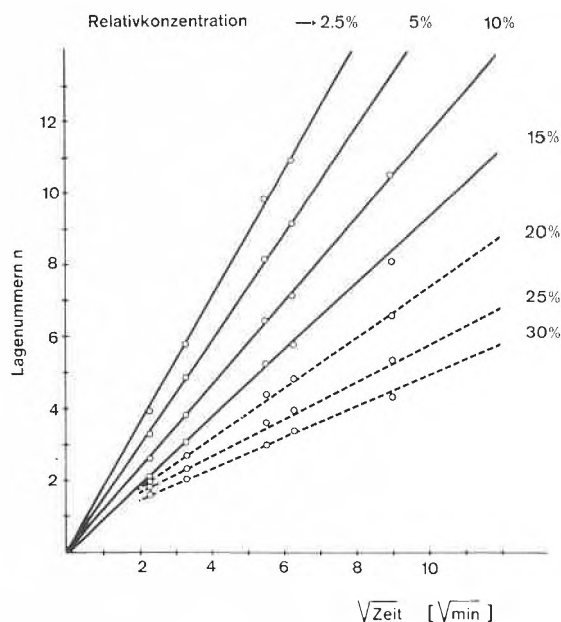


Abb. 4. Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Diffusionsdauer. Prociongelb M-R bei 95°C

λ_{max} kolorimetrisch gemessen. Hierzu zieht man den Film, ohne ihn zu zerschneiden, durch eine in einem Kolorimeter (Metrohm Typ E 1009) befestigte Kartonmaske. Die erhaltenen Werte werden in relative Konzentrationszahlen umgerechnet, wobei für den Farbstoffgehalt der äußersten Lage (= Lage Nr. 0) der Wert von 100% eingesetzt wird. Die relativen Konzentrationen gegen die zugehörigen Lagennummern aufgetragen ergeben Kurven, die in Abb. 3 dargestellt sind.

Willkürlich definieren wir nun die Eindringtiefe als den Punkt, wo unsere Kurve die 10%-Marke schneidet. Der Wert dieser Eindringtiefe erwies sich als proportional der Wurzel aus der Diffusionsdauer. Es erscheint uns daher statthaft, den relativen Diffusionskoeffizienten daraus zu errechnen, indem wir die Eindringtiefe ins Quadrat erheben und durch die Diffusionsdauer dividieren. Zur Kontrolle haben wir eine Serie verschieden lang eingetauchter Filme vermessen, wobei erwartungsgemäß die kürzeren Zeiten einen steileren Kurvenverlauf ergaben als die langen Färbezeiten. Wir haben so dann für 10% relative Konzentration die Eindringtiefe bestimmt und als Funktion von $\sqrt{t}$ aufgetragen (Abb. 4). Es ergab sich eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht.

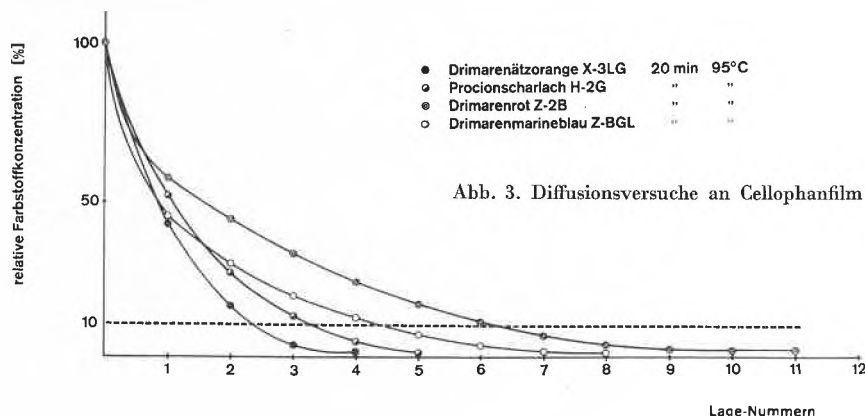


Abb. 3. Diffusionsversuche an Cellophanfilm

¹² MINORU SEKIDO, persönliche Mitteilung.

¹³ A. EUCKEN, *Grundriß der physikalischen Chemie*, 10. Auflage (1959), S. 393.

¹⁴ W. JOST, *Angew. Chemie* 76 (1964) 473.

¹⁵ B. KRAMER, *Melliand Textilber.* 35 (1954) 518.

Ebensolche Geraden ergeben sich, wenn man als Relativkonzentration irgendeinen Wert zwischen 2,5 und 15% wählt. Auch die 20- und 30%-Werte ergeben Geraden; diese gehen jedoch nicht mehr durch den Nullpunkt. Hohe relative Konzentrationen ergeben somit ungenaue Diffusionskoeffizienten, wobei jedoch die kolorimetrische Messung sehr genau ist. Bei niedrigen %-Werten ist das Resultat näher der eigentlichen Eindringtiefe, die kolorimetrische Messung dagegen wird ungenau. Die Verwendung des 10%-Wertes stellt einen Kompromiß dar.

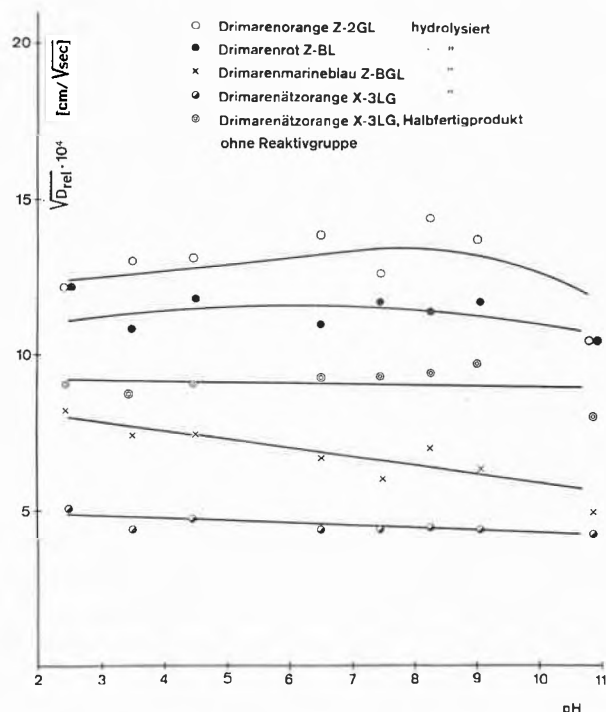


Abb. 5. Diffusion in Abhängigkeit vom pH-Wert

Wir verwenden in der Folge an Stelle des relativen Diffusionskoeffizienten den Wert seiner Quadratwurzel $\sqrt{D_{rel}}$, da diese Größe in der DANCKWERTS-Gleichung vorkommt. Die Berechnung von $\sqrt{D_{rel}}$ geschieht wie folgt:

$$\text{Eindringtiefe } x = n \cdot \text{Filmdicke} = n \cdot 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm},$$

$$D_{rel} \cong \frac{(n \cdot 85 \cdot 10^{-4})^2}{2 \cdot h \cdot 3600} \cong \frac{n^2 \cdot 10^{-8}}{h} (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}),$$

$$\sqrt{D_{rel}} \cong \frac{n}{\sqrt{h}} \cdot 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1/2}),$$

wobei n die Eindringtiefe in Anzahl Schichtdicken und h die Diffusionsdauer in Stunden bedeutet. Wie schon bei der Substantivität kann auch hier der Einwand geltend gemacht werden, daß die Messung im Neutralbereich unrealistisch ist. Wir haben deshalb die Diffusion einzelner hydrolysierten Farbstoffe über den gesamten pH-Bereich bestimmt und fanden auch hier bei konstant gehaltener Ionenstärke keinen ins Gewicht fal-

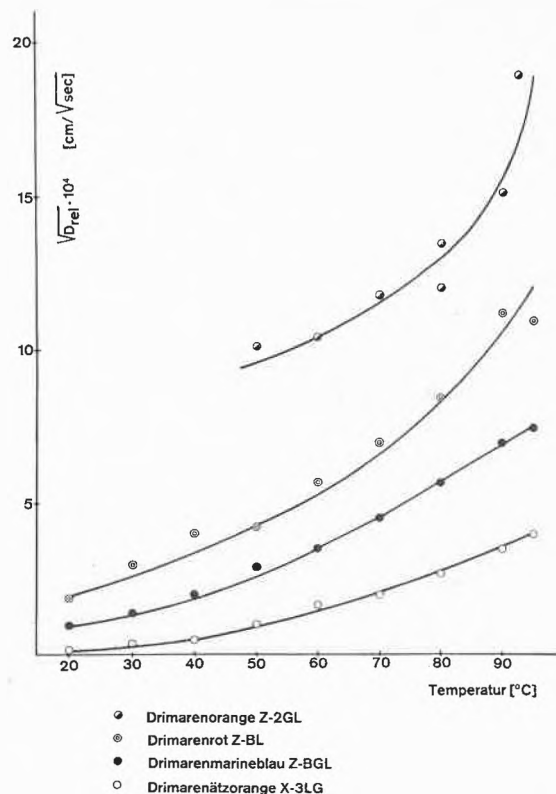


Abb. 6. Diffusion in Abhängigkeit von der Temperatur

lenden Einfluß des pH-Wertes (Abb. 5). Dagegen besteht erwartungsgemäß ein sehr großer Einfluß der Temperatur (Abb. 6)^{1, 16}.

5. Diskussion der Substantivitäts- und Diffusionsmessungen

5.1. Zusammenhänge zwischen Diffusion und Substantivität

Unsere Versuchsergebnisse bestätigen im großen und ganzen die Zusammenhänge zwischen der Substantivität und der Diffusion, wie sie SUMNER und WESTON¹⁷ beschrieben haben: Wir fanden, daß in der Regel Substantivität und Diffusion in einem umgekehrten Verhältnis zueinander stehen. Trägt man die Meßwerte in ein Koordinatensystem mit $\sqrt{D_{rel}}$ als Abszisse und der Substantivität als Ordinate ein, so erscheinen Farbstoffe mit vergleichbarer Konstitution auf einem relativ schmalen Streifen, der von oben links nach unten rechts verläuft. Liegen die Farbstoffe außerhalb des Streifens ihres Sortiments, so handelt es sich in der Regel um Phthalocyanin bzw. 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Ihre Diffusion ist im Verhältnis zu ihrer Substantivität zu gering (vgl. Kapitel 5.2). Sehr schmale Streifen weisen die Farbstoffe vom

¹⁶ W. WELTZIEN und A. BULL, *Z. ges. Textilind.* 64 (1962) 498.

¹⁷ H. H. SUMNER und C. D. WESTON, *Amer. Dyestuff Rep.* 52 (1963) P 442.

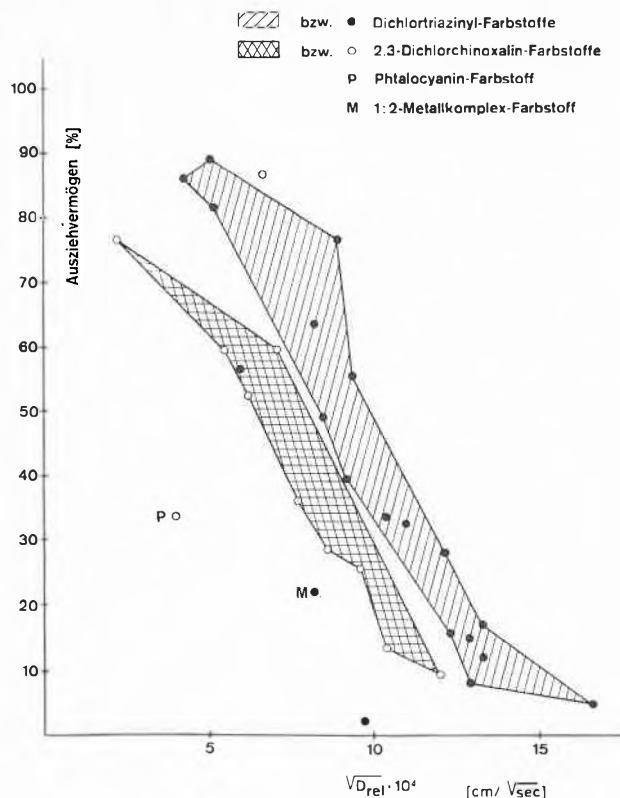


Abb. 7. Diffusion und Substantivität bei Dichlortriazinyl- und Dichlorchinoxalin-Farbstoffen

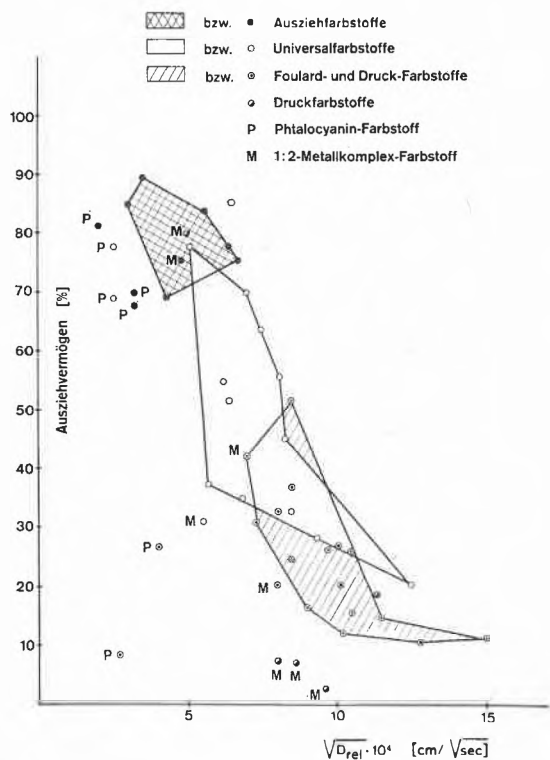


Abb. 8. Diffusion und Substantivität bei Monochlortriazinyl-Farbstoffen

Dichlor-s-triazinyl-Typus (Procion M) und vom 2,3-Dichlorchinoxalin-Typus (Levafix-E-Farbstoffe) auf (Abb. 7). Die beiden Streifen liegen parallel, wobei die Procion-M-Farbstoffe höhere Diffusionskoeffizienten aufweisen. Die Remazolfarbstoffe wurden hier nicht in Betracht gezogen, da sie in ihrer Handelsform die Reaktivgruppe in stabilisierter Form aufweisen und daher in neutraler Lösung nicht als Vinylsulfonfarbstoffe vorliegen. Die Monochlor-s-triazinyl-Farbstoffe (Cibacron- und Procion-H-Farbstoffe) (Abb. 8) weisen einen wesentlich breiteren Streifen auf als die beiden oben erwähnten Sortimente. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß der zweite Substituent des Cyanurchlorids jeweils ganz unterschiedlicher Natur ist. Die Diffusionswerte liegen im Mittel bei denen des Dichlorchinoxalinsystems. Demgegenüber liegen die 2,5,6-Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe erwartungsgemäß auf einem schmalen Streifen (Abb. 9) mit Diffusionswerten, die denen der Dichlortriazinyl-Farbstoffe entsprechen.

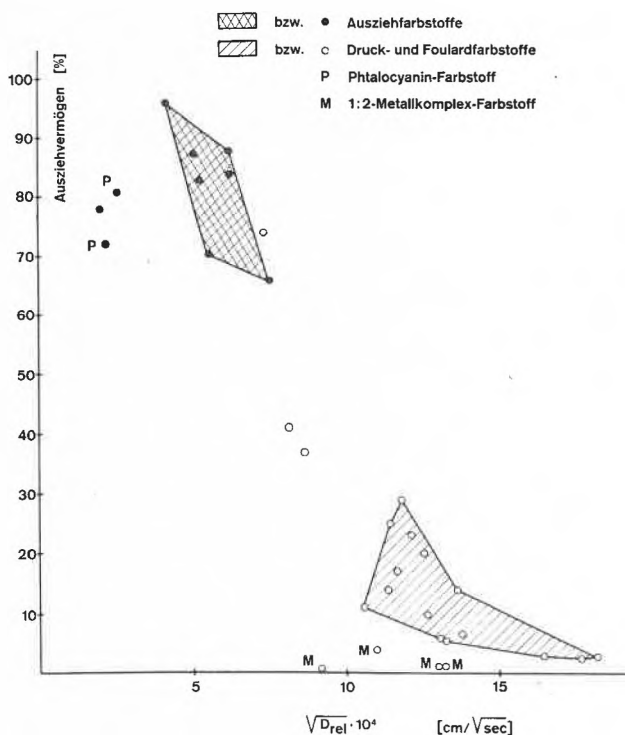


Abb. 9. Diffusion und Substantivität bei Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen

Die Reaktivsortimente werden in der färberischen Praxis in Heiß- und Kaltfärber unterteilt. Diese Unterteilung entstammt ursprünglich dem Ausziehverfahren, das je nach Reaktivität bei höheren oder niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird. Bei den heute angewandten Foulardverfahren verwischen sich diese Unterschiede und kommen zur Hauptsache nur noch in den zur Anwendung gebrachten Alkaliarten bzw. Alkalikonzentrationen zur Auswirkung. Die Dichlortriazinyl-

und die Dichlorchinoxalin-Farbstoffe gehören zu den Kaltfärbern, während die Monochlortriazinyl- und die Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe Heißfärber sind.

Im Laufe der Vervollkommnung und des Ausbaus der Sortimente hat es sich nun herausgestellt, daß innerhalb der beiden Heißfärbersortimente nicht alle Farbstoffe gleichermaßen für alle Anwendungsarten geeignet sind. Man sah sich gezwungen, zur Erzielung optimaler Ergebnisse die Sortimente in Untergruppen zu unterteilen. Im Falle der Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe hatte man sich schon bald entschlossen, Typen mit spezieller Eignung für das Ausziehverfahren zu entwickeln. Es sind dies Farbstoffe am oberen Ende des Streifens auf Abb. 9. Sie sind durch hohe Substantivität und entsprechend relativ niedrige Diffusionskoeffizienten charakterisiert. Die übrigen Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe, speziell für den Druck und für Foulardfärbeverfahren entwickelt, befinden sich praktisch alle im untern Teil des Streifens und weisen daher neben niedriger Substantivität besonders hohe Diffusionskoeffizienten auf.

Für die Monochlortriazinyl-Farbstoffe wurde, wenigstens für das Cibacronsortiment, eine ähnliche Unterteilung vorgenommen. Allerdings sind im Falle dieser Reaktivprinzipien die Farbstoffe auf die ganze Länge des Streifens gleichmäßig verteilt (Abb. 8). Dies machte eine noch differenziertere Einteilung nötig: Neben den Farbstoffen, die sich speziell für das Auszieh- bzw. Foulard- oder Druckverfahren eignen, sind auch solche vorhanden, die auf Grund ihrer Substantivität und Diffusion zwischen den Auszieh- und den Foulardfarbstoffen liegen. Diese Farbstoffe werden von ihren Herstellern als für alle Verfahren geeignet bezeichnet. Überdies wird eine Anzahl weiterer Farbstoffe ausschließlich für den Druck empfohlen.

Das relativ breite Anwendungsspektrum der Kaltfärber wird durch deren hohe Reaktivität bedingt. Dabei wird allerdings durch die hohen Hydrolysegeschwindigkeiten gewissen Färbeverfahren Grenzen gesetzt. So benötigen die Dichlortriazinylfarbstoffe z. B. für das Kaltaufdockverfahren wegen der geringen Flottenstabilität Mischgeräte, die es ermöglichen, Farbstoffe und Alkali erst kurz vor dem Färben zusammenzugeben. Ferner ist die Kombinierbarkeit von extrem auseinanderliegenden Farbstoffen häufig nicht gewährleistet^{18, 19, 20}. Im Sinne einer optimalen Kombinierbarkeit der Farbstoffe ist eine möglichst gute Übereinstimmung bezüglich Substantivität und Diffusion erstrebenswert. Diese Forderung wurde in den beiden Trichlorpyrimidyl-Sortimenten weitgehend verwirklicht.

5.2. Farbstoffe mit abweichendem Verhalten

Man war indessen bei allen Reaktivsortimenten gezwungen, sei es aus nuancenmäßigen (Türkis), sei es

aus echtheitsmäßigen Gründen (Braun, Marineblau, Schwarz), Farbstoffe mitzuverwenden, deren Diffusions- und Substantivitätsverhalten von demjenigen der betreffenden Sortimente abweicht (vgl. Abb. 7 bis 9). So weisen Phthalocyaninfarbstoffe in der Regel bei relativ hohen Substantivitäten auffallend niedrige Diffusionswerte auf²¹. Ebenso fallen die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe wegen ihrer niedrigen Substantivität teilweise aus dem Rahmen, wobei auch hier die Diffusionskoeffizienten normalerweise kleiner sind, als es den Substantivitäten entsprechen würde. Das abweichende Verhalten dieser beiden Farbstoffklassen kann auf deren starren Molekülbau zurückgeführt werden, da nach JOST¹⁴ ein bewegliches Molekül für die Diffusion ein geringeres freies Volumen benötigt als ein starr gebautes. Außer diesen zeigen einige weitere Farbstoffe ein abweichendes Verhalten, das teilweise auf eine ungewöhnlich starke pH-Abhängigkeit der Substantivität oder der Diffusion zurückzuführen ist.

5.3. Beziehungen zum färberischen Verhalten

Auf Mantelfasern (Viscose), die dem Eindringen von Farbstoffen großen Widerstand entgegensetzen, wirkt sich das abweichende Verhalten der Phthalocyanin- und 1:2-Metallkomplexfarbstoffe je nach Färbeverfahren besonders stark aus. Dies geht auch aus den Spezialfärbeverfahren und applikativen Einschränkungen in den betreffenden Musterkarten hervor²². So sind Farbstoffe, die außerhalb der linken Begrenzungslinie (Abb. 7 bis 9) ihres Sortimentes liegen, z. B. für das Thermofixierverfahren bzw. Pad-Dry-Verfahren auf regenerierter Cellulose ungeeignet, da sie in der kurzen Zeitspanne zwischen Klotzen und Trocknen bzw. Fixieren wegen ihres schlechten Diffusionsvermögens nur ungenügend in die Faser eindringen und daher sehr schlechte Ausbeuten ergeben.

Auch das Deckvermögen für streifigfärbende Viscose, besonders beim Färben nach kontinuierlichen Verfahren, entspricht der Lage des Farbstoffes innerhalb des Diffusions-Substantivitäts-Graphikons: Farbstoffe, die sich außerhalb, auf oder knapp innerhalb der linken Grenze befinden, decken derartige Viscose ungenügend, während Farbstoffe, die auf sämtlichen natürlichen und regenerierten Cellulosefasern für das Thermofixierverfahren geeignet sind, erwartungsgemäß entlang der rechten Begrenzung des betreffenden Sortimentes liegen.

Währendem beim Färben von Viscose die Diffusionseigenschaften der Farbstoffe eindeutig das wichtigste Kriterium darstellen, scheint für das Decken von toter oder unreifer Baumwolle nach unseren Versuchen eher die Substantivität maßgebend zu sein. Wir fanden, daß das Deckvermögen bei hohen und bei ganz niedrigen Substantivitäten am besten ist.

¹⁸ J. A. FOWLER, *Textile Rec.* 1963 (Dezember) 55.

¹⁹ I. I. RATTEE, *Melliand Textilber.* 45 (1964) 782.

²⁰ ICI, Technical Information, Dyehouse No. 708, 709, 710.

²¹ M. HAELTERS, *svf* 18 (1963) 287.

²² Vgl. z. B. CIBA Ratschläge für die Praxis, Färberei 024.

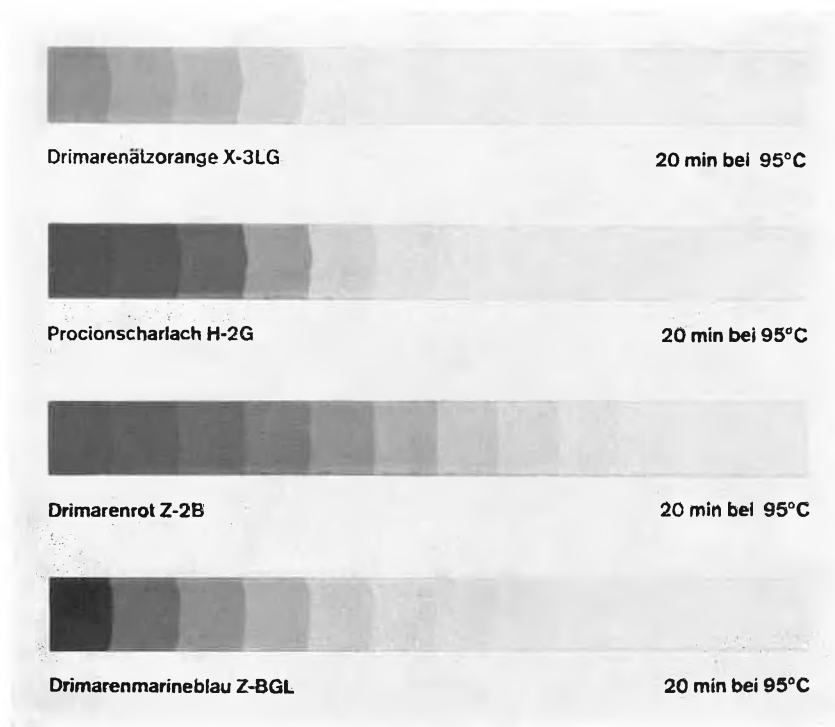


Abb. 2. Diffusionsversuche an Cellophanfilm

6. Das Migrieren der Farbstoffe beim Zwischentrocknen

Im folgenden soll kurz auf die Farbstoffmigration bei Verfahren mit Zwischentrocknung (Thermofixier- und Pad-Steam-Verfahren) eingegangen werden. Beim Trocknen eines feuchten Gewebes wandert die Flüssigkeit in Richtung auf die Wärmequelle²³. Wenn nun der Farbstoff beim Eintreten dieser Wanderung noch nicht vollständig von der Faser adsorbiert oder nur ungenügend festgehalten wird, wandert er mit. Dies führt immer dann, wenn die Wärmezufuhr nicht auf beiden Seiten gleich stark ist, zu Nuancen- und Farbstärkeunterschieden zwischen beiden Seiten des Stoffes (Zweiseitigkeit). PRESTON und BENNETT²⁴ sowie HEIMANN²⁵ haben gezeigt, daß für eine bestimmte Faser hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehaltes Grenzwerte bestehen, unterhalb deren keine Farbstoffmigration mehr stattfindet. Diese Grenzwerte liegen für Baumwolle bei etwa 30%. Dieser Wert wird als kritischer Feuchtigkeitsgehalt (*critical regain*) oder Quellungswasseraufnahme bezeichnet und als Differenz zwischen dem sogenannten Schleuderquellwert und dem Oberflächen- oder Kapillarwasser definiert²⁶. Für den Farbstofftransport während des Trocknens ist das Oberflächenwasser verantwortlich. Da man in der färberischen Praxis mit Flüssigkeitsaufnahmen weit über dem Schleuderquellwert arbeitet, ist es von Bedeutung, daß der Farbstoff bei Beginn des Trocknens das Oberflächenwasser durch Adsorption an die Faser verlassen hat.

Allerdings haben bei dem extrem kurzen Flottenverhältnis, welches normalerweise 1 : 0,7 bis 0,8 beträgt, auch niedrig substantive Farbstoffe ein relativ gutes Ausziehvermögen. Da es sich also auch hier um einen Ausziehvorgang handelt, spielen Substantivität und Diffusion insofern eine wichtige Rolle, als vor allem unsubstantive oder schlecht diffundierende Farbstoffe zur Migration neigen. Die Maßnahmen zur Verhinderung der Migration sind denn auch stets solche, welche die Substantivität heraufsetzen (Elektrolytzusatz) oder die Viskosität des Oberflächenwassers erhöhen (Verdickung).

7. Die Beeinflussung von Diffusion und Substantivität

7.1. Hydrotrope Zusätze

Wir untersuchten in der Folge verschiedene Möglichkeiten, Diffusion und Substantivität zu beeinflussen. Eine dieser Möglichkeiten ist die Verwendung hydrotroper Mittel. Unter hydrotropen Mitteln²⁷ versteht man Substanzen, die, wie z. B. Harnstoff und seine Abkömmlinge oder Salze organischer Säuren (z. B. Seifen) sowie Alkohole, befähigt sind, schwerlösliche Substanzen durch Desaggregation in Lösung zu halten. Dieses Zerschla-

gen von Aggregaten äußert sich z. B. darin, daß Lösungen solcher substantiver Farbstoffe, die Aggregationen bilden, in Gegenwart hydrotroper Substanzen höhere Lichtabsorptionen aufweisen²⁸. Ebenso wurde festgestellt, daß durch die Wirkung hydrotroper Mittel das Eindringen substantiver Farbstoffe in Viscose beschleunigt wird²⁹. Als wirksam werden aufgezählt: Harnstoff, Thioharnstoff, Acetamid, Methanol, Propanol, Phenol und Kresol.

Es hat sich bei Versuchen mit steigenden Konzentrationen derartiger Hilfsmittel gezeigt, daß die Substantivität bei allen getesteten Farbstoffen durch hydrotrope Mittel erwartungsgemäß stark herabgesetzt wird. Dagegen wird die Diffusion der substantiveren Reaktivfarbstoffe und von Direktblau C. I. Nr. 1 durch solche Mittel heraufgesetzt, während diejenige unsubstantiver Farbstoffe herabgesetzt wird (Abb. 10). Bei einer weiteren Gruppe von Farbstoffen, die bezüglich ihrer Diffusionseigenschaften eine Mittelstellung einnehmen, ist kein wesentlicher Einfluß feststellbar. Dieses Resultat steht scheinbar im Widerspruch zu den Resultaten von WELTZIEN und BULL²⁹, ist jedoch im Einklang mit den Beobachtungen von RATH und MÜLLER²⁷. Letztere Autoren haben gefunden, daß im Falle von Leukoküpenestern hydrotrope Mittel zwar die Diffusion vergrößern (große Poren), dagegen aber die Dialyse (kleine Poren) erschweren. Sie erklären dies dadurch, daß durch hydrotrope Mittel zwar Assoziate zerschlagen werden, daß hingegen die Teilchengröße im Falle nichtassoziierter Farbstoffe durch Anlagerung des hydrotropen Mittels vergrößert wird. Es findet also eine Nivellierung statt, die sich dadurch äußert, daß z. B. in Gegenwart von 170 g/l Phenol Direktblau C. I. Nr. 1 bei 95°C sogar einen etwas höheren Diffusionskoeffizienten aufweist als Dri-marenorange Z-2 GL (Abb. 10).

Als besonders stark wirksam hat sich bei unseren Versuchen Phenol, gefolgt von Äthylalkohol, erwiesen. Die Wirkung von Harnstoff ist wesentlich geringer, währenddem ein nichtionogenes Netzmittel vom Typus Polyglykoläther praktisch wirkungslos war. Je nachdem, ob durch hydrotrope Mittel die Diffusion gefördert oder behindert wird, kann abgeschätzt werden, ob im vorliegenden Falle überwiegend Assoziate zerschlagen wurden oder ob der Farbstoff schon vorher einen relativ hohen Dispersionsgrad aufwies. Allerdings ist auch die Möglichkeit, daß durch die genannten Zusätze die Eigenschaften der Cellulose und dadurch die Diffusion zusätzlich beeinflusst werden, nicht auszuschließen. Für die Foulardfärberei wird aus der Reihe der hydrotropen Mittel vor allem Harnstoff und teilweise auch Dicyandiamid und Thioharnstoff angewandt. Dies geschieht vor allem bei den Schnellfixierverfahren (Dampf- und Thermofixierverfahren). Der Grund dafür ist nicht nur die diffusionsfördernde, sondern auch die löslichmachende und wasserrückhaltende Wirkung des Harnstoffs.

²³ J. M. PRESTON und J. C. CHEN, *J. Soc. Dyers Colourists* 64 (1948) 60.

²⁴ J. M. PRESTON und A. BENNETT, *J. Soc. Dyers Colourists* 67 (1951) 101.

²⁵ S. HEIMANN, *Z. ges. Textilind.* 66 (1964) 129.

²⁶ D. WILSON, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 84.

²⁷ H. RATH und S. MÜLLER, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 787.

²⁸ W. WELTZIEN und A. BULL, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 605.

²⁹ W. WELTZIEN und A. BULL, *Textil-Rdsch.* 17 (1962) 479.

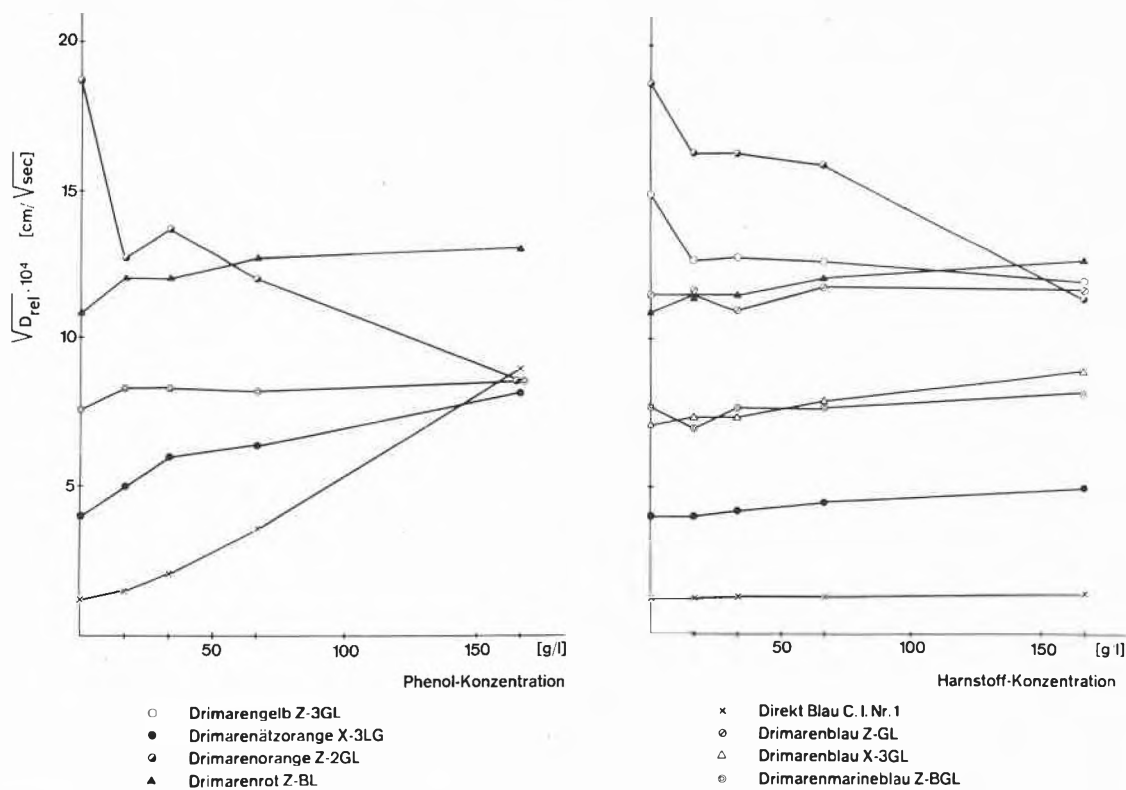


Abb. 10. Einfluß hydrotroper Mittel auf die Diffusion

7.2. Einflüsse der Farbstoff- und Salzkonzentration

Weitere Einflüsse auf Diffusion und Substantivität und damit auch auf das färberische Verhalten werden durch die Konzentration des Farbstoffes und den Elektrolytgehalt des Färbekades ausgeübt. Dieses Gebiet ist bereits von zahlreichen Autoren bearbeitet worden^{30, 31, 32, 33}. Es hat sich dabei folgendes herausgestellt: Säure- und Direktfarbstoffe weisen mit steigender Farbstoffkonzentration wachsende Diffusionskoeffizienten auf, wobei je nach Salzkonzentration die Kurve stetig ansteigt (kein oder wenig Salz) oder in eine Horizontale übergeht (viel Salz). Wird die Diffusion in Abhängigkeit vom Salzgehalt aufgetragen, so stellt man im Falle von substantiven Farbstoffen fest, daß die Diffusion bis zu einer Konzentration von 2 bis 10 g/l Kochsalz ansteigt und dann wieder abnimmt oder praktisch konstant bleibt.

Wir haben an drei typischen, salzfrei gemachten Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen den Einfluß von Salz- und Farbstoffkonzentration auf Diffusion und Ausziehvermögen untersucht. Dabei stellten wir fest, daß das Ausziehvermögen erwartungsgemäß mit steigender Farbstoffkonzentration ab- und mit steigender Salzkonzentration zunimmt. Die Diffusion dagegen ist in dem für

Foulardverfahren in Frage kommenden Konzentrationsbereich weitgehend unabhängig von Farbstoff- und Salzkonzentration, während bei Salzkonzentrationen unterhalb 1 g/l der Diffusionskoeffizient stark abhängig vom Salzgehalt ist (Abb.11 und Abb.12). Lediglich beim Farbstoff 3 nimmt der Diffusionskoeffizient bei höherem Salzgehalt leicht ab. Da der Farbstoff schlecht wasserlöslich ist, kann durch dieses Verhalten auf die Bildung von Assoziaten geschlossen werden. (Die mit «Verhältniszahl» bezeichneten Kurven werden im Kapitel 8.2 besprochen.)

8. Das Foulardieren

8.1. Theorie des Foulardvorganges

Beim Foulardieren (Klotzen) wird das trockene Färbegut mit Farbstofflösung imprägniert und hierauf durch abquetschende Walzen von überschüssiger Lösung befreit. Diese abgequetschte Ware enthält eine bestimmte Menge Flüssigkeit, die man in Prozent, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht, ausdrückt und als Trockengewichtszunahme oder Pick-up bezeichnet. Während des Imprägniervorganges nimmt 1 Teil Gewebe etwa 2 Teile Flotte als Quell-, Haft- oder Oberflächenwasser auf. Dies führt dazu, daß man die Vorgänge zwischen dem Eintauchen des Gewebes und dem Abquetschen als ein Ausziehen bei einem Flottenverhältnis von 1:2 beschreiben kann. Ein Abquetschen auf eine Trockengewichtszunahme von 75% bedeutet, daß von der teils

³⁰ R. MCGREGOR und I. Y. MAHAYAN, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2484.

³¹ T. H. MORTON, *Textil-Rdsch.* 4 (1949) 39.

³² W. M. GARVIE und S. M. NEALE, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 335.

³³ J. O. WARWICKER, *J. Polymer Sci.* 1 (1963) 3105.

Abb. 11. Einfluß der Farbstoffkonzentration auf Diffusion, Substantivität und Foulardverhalten in Gegenwart von 10 g/l Kochsalz

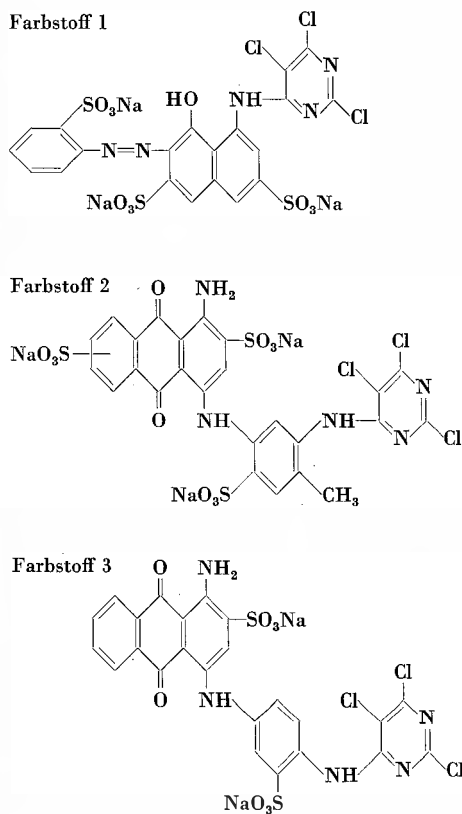
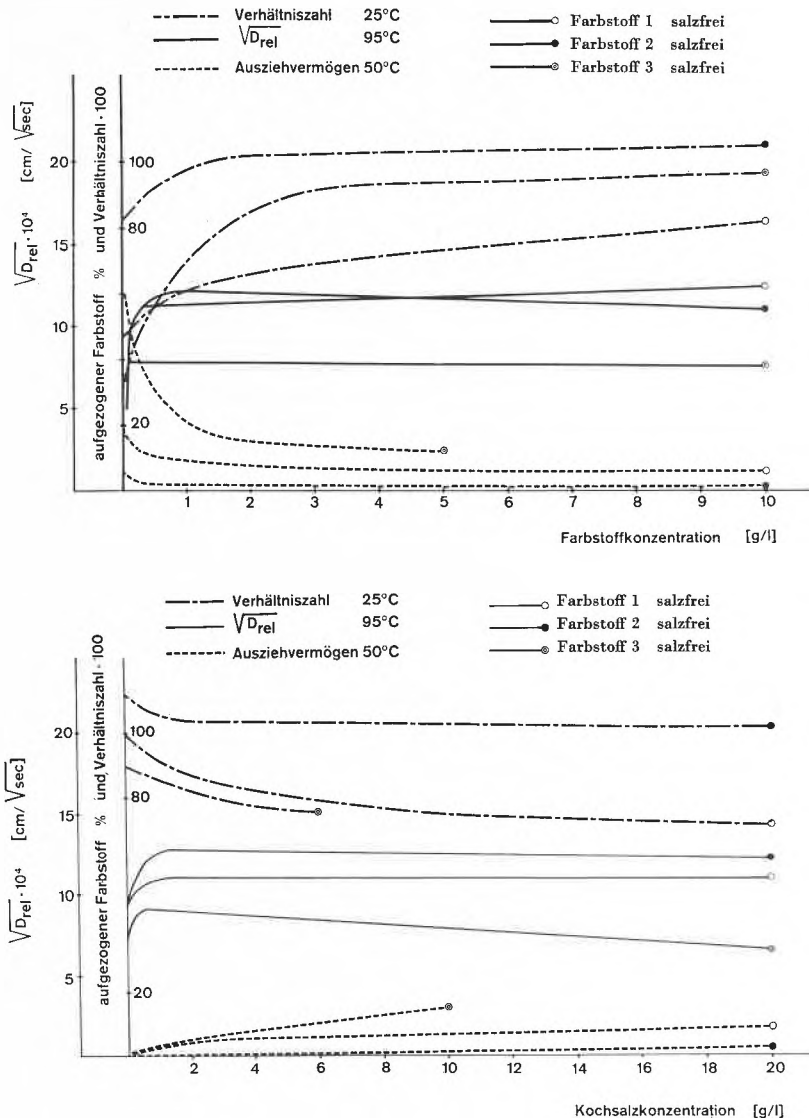


Abb. 12. Einfluß der Salzkonzentration auf Diffusion, Substantivität und Foulardverhalten. Farbstoffkonzentration 2 g/l



mitgerissenen, teils eingedrungenen Flotte 62,5% abgequetscht und an die Flotte zurückgegeben werden, während 37,5% auf der Faser verbleiben und durch frischen Flottennachsatz in den Trog ersetzt werden müssen. Wenn diese abgequetschte Flotte nicht mehr die ursprünglichen Konzentrationen aufweist, so verändert sich auch die Zusammensetzung der Imprägnierflotte.

Unsere Tests zur Messung von Konzentrationsverschiebungen in der Klotzlösung sind so aufgebaut, daß man ein Stück Gewebe in eine Färbeflotte vom Flottenverhältnis von 1:2 eintaucht und dann nach einer gewissen Tauchzeit (Norm-Testbedingung: 5 sec) abquetscht. Der Konzentrationsvergleich zwischen der frischen und der abgequetschten Flotte ergibt eine Verhältniszahl (vgl. Abb. 11 und 12). Diese Verhältniszahl k ist ein Ausdruck dafür, ob unter den gegebenen Verhältnissen das betreffende Substrat entweder Wasser oder die gelöste Substanz (z.B. Farbstoff) bevorzugt aufnimmt. In einer früheren Arbeit haben wir diese Methode beschrieben und gezeigt, daß z.B. für das Färben nach

dem Kaltaufdockverfahren neben der Verhältniszahl der Farbstoffe auch diejenige der Hydroxylionen wichtig ist³⁴.

Die zeitlichen Konzentrationsveränderungen in der Klotzflotte, welche auftreten, sobald die Verhältniszahl von 1 abweicht, sind abhängig von der Warengeschwindigkeit, vom Volumen des Foulardtroges sowie vom Abquetschgrad des Gewebes. Der Zusammenhang zwischen diesen Gegebenheiten, der Verhältniszahl und den Konzentrationsabweichungen läßt sich mathematisch formulieren³⁵. Unsere Rechnungsmethode unterscheidet sich von derjenigen, die MARSHALL³⁶ anwendet, lediglich dadurch, daß wir von anderen, uns besser zugänglichen Ausgangsgrößen ausgehen. Für die Berechnung des Foulardiervorganges müssen die folgenden Größen berücksichtigt werden:

³⁴ M. CAPPONI, SVF 16 (1961) 341.

³⁵ Die Ableitung der Formeln I und II verdanken wir Herrn Dr. P. BUCHNER.

³⁶ W. J. MARSHALL, J. Soc. Dyers Colourists 71 (1955) 13.

- (1) $C_{B,0}$ = Badkonzentration am Anfang
 $C_{B,\infty}$ = „ nach Erreichen des Gleichgewichtes
 C_B = „ zum Zeitpunkt t
 C_0 = Konzentration des Nachsatzes, normalerweise $= C_{B,0}$
 C_R = „ der abgequetschten Flotte (Rücklauf)
- (2) $\frac{C_R}{C_B} = k$ = Verhältniszahl; sie wird für unsere Berechnungen in stark vereinfachter Weise als von C_B unabhängig angenommen
- (3) V_B = Trogvolumen in cm^3
- (4) $\dot{V}_0$ = Zuflußgeschwindigkeit des Nachsatzes in cm^3/min
 $\dot{V}_0$ hängt von den folgenden Faktoren ab:
 Warengeschwindigkeit $\dot{V}_W$ (m/min)
 Warenbreite b (m)
 Warengewicht Q (g/m^2)
 Trockengewichtszunahme P
- $$P = \frac{\text{Gewicht geklotzter Ware} - \text{Trockengewicht}}{\text{Trockengewicht}}$$
- $$\dot{V}_0 = \frac{\dot{V}_W \cdot b \cdot Q \cdot P}{d}$$
- (5) $q = \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}_0} = \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}_0}$ = Zuflußverhältnis zwischen Rücklauf und Nachsatz. q hängt unter der Annahme (s. oben) eines Flottenverhältnisses von 1:2 folgendermaßen mit der Trockengewichtszunahme zusammen:
- $$q = \frac{2}{p} - 1$$
- (6) t = Zeit in Minuten

Mit Hilfe dieser Größen läßt sich der Verlauf der Konzentration in einem Foulardiertrog wie folgt darstellen: Beim Beginn der Imprägnierung besitzt das Bad eine Konzentration $C_{B,0} = C_0$. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem die Konzentrationen von Nachsatz und Rücklauf sich zur Konzentration des Bades ergänzen. Diese Gleichgewichtskonzentration errechnet sich mit Gl. (I).

$$C_{B,\infty} = \frac{C_0}{1 + q(1 - k)} \quad (\text{I})$$

Der zeitliche Konzentrationsverlauf wird durch Gl. (II) dargestellt:

$$C_B = (C_{B,0} - C_{B,\infty}) \cdot e^{-\frac{\dot{V}_0 \cdot t}{V_B} [1 + q(1 - k)]} + C_{B,\infty} \quad (\text{II})$$

Aufgelöst nach der Zeit erhält man aus Formel II die Berechnungsgrundlage zur Ermittlung des Zeitbedarfs, welcher zur Erreichung einer bestimmten Badkonzentration C_B nötig ist (Formel III).

$$t = \frac{\ln \frac{C_{B,0} - C_{B,\infty}}{C_B - C_{B,\infty}}}{\frac{\dot{V}_0}{V_B} [1 + q(1 - k)]} \quad (\text{III})$$

In der Folge sei anhand einiger graphischer Darstellungen der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Kurvenverläufe der Gleichungen (I) bis (III) erläutert.

Einfluß des Abquetscheffektes und der Verhältniszahl auf die Lage des Gleichgewichtszustandes, Gl. (I)

Je größer die Abweichung der Verhältniszahl k von 1 ist, desto schlimmer wirkt sich bekanntlich die Endenungleichheit aus. Viel weniger bekannt ist, daß auch das Abquetschen einen großen Einfluß hat. Bei einer stark abgequetschten Färbung ist die Erscheinung der Endenungleichheit viel ausgeprägter als bei einer Ware mit höherer Trockengewichtszunahme. In Abb. 13 ist die Abhängigkeit von $C_{B,\infty}$ (Badkonzentration nach Erreichen des Gleichgewichtes) als Funktion der Verhältniszahl (Annahme: Anfangs- und Nachsatzkonzentration $C_0 = 100\%$) für verschiedene Werte von P dargestellt.

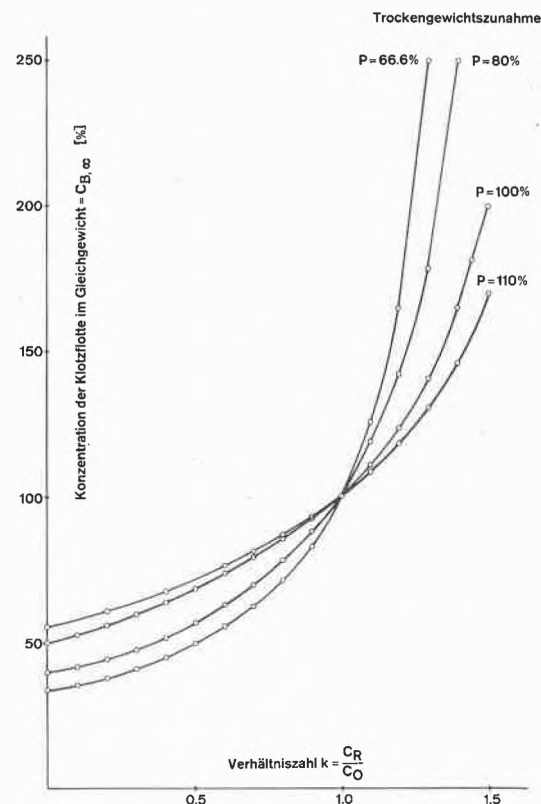


Abb. 13. Einfluß von Trockengewichtszunahme und Verhältniszahl auf die Gleichgewichtskonzentration

Außer dem Einfluß des Abquetscheffektes sind noch folgende überraschende Tatsachen ersichtlich:

1. Bei einer gegebenen Trockengewichtszunahme kann die Badkonzentration nicht unter einen gewissen Grenzwert absinken.
2. Ist die Verhältniszahl deutlich größer als 1, dann sind, besonders bei starker Abquetschung, der Anreicherung der Badkonzentration theoretisch keine Grenzen gesetzt.

Eine zu starke Abquetschung kann auch noch weitere Schwierigkeiten zur Folge haben: Die Tiefe einer Ausfärbung hängt davon ab, wieviel Farbstoff auf die Faser gebracht wird; das bedeutet, daß mit steigendem Walzendruck zwangsläufig auch die Farbstoffkonzentration erhöht werden muß. Dies kann zur Folge haben, daß die Löslichkeitsgrenze eines Farbstoffes überschritten wird, was unter allen Umständen vermieden werden muß. Da bei Farbstoffen mit Verhältniszahlen größer als 1 der k -Wert mit steigender Farbstoffkonzentration zunimmt, addieren sich bei ihnen die Einflüsse der Abquetschung und der dadurch bedingten Farbstoffkonzentration. Bei Farbstoffen mit k -Werten kleiner als 1 nähert sich k mit steigender Konzentration dem Wert 1. Da jedoch wegen des verstärkten Rückflusses das Ausmaß der Farbstoffverarmung bei einer abnehmenden Trockengewichtszunahme zunimmt, bietet in bezug auf die Endenungleichheit auch hier ein erhöhter Walzendruck keine Vorteile.

*Konzentrationsverlauf im Foulardtrog,
Gleichungen (II) und (III)*

Auf der Abb. 14 ist der Konzentrationsverlauf im Trog als Funktion der Zeit für verschiedene Werte von k dargestellt. Der Berechnung (Formel II) liegen folgende Gegebenheiten zugrunde:

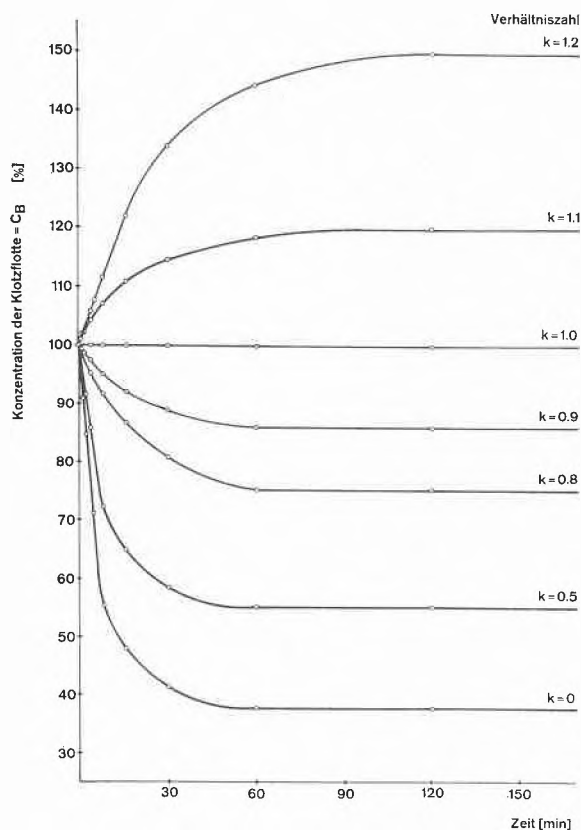


Abb. 14. Einfluß der Verhältniszahl auf den Konzentrationsverlauf in der Klotzflotte

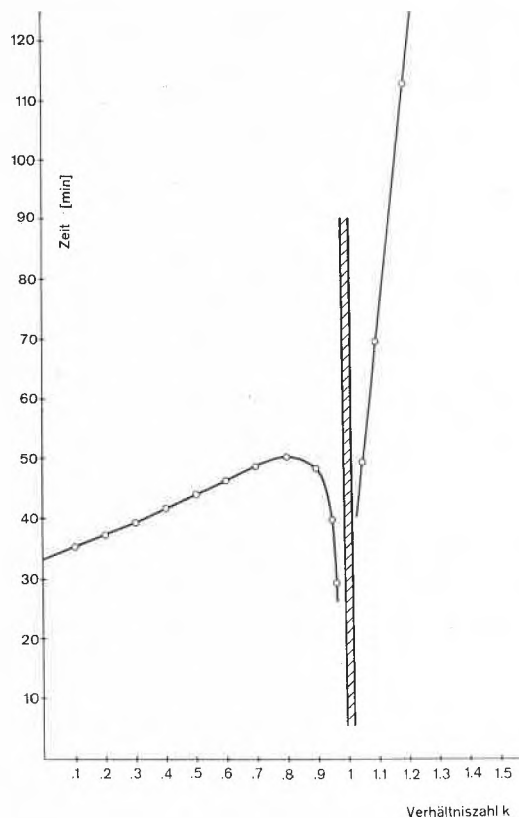


Abb. 15. Zeitbedarf zur Erreichung des Gleichgewichtes (bzw. 99% von $C_{B, \infty}$) in Abhängigkeit von der Verhältniszahl

Trogvolumen 30 Liter
Warengeschwindigkeit 30 m/min
Warenbreite 110 cm
Warengewicht 80 g/m²
Trockengewichtszunahme 75%
Spezifisches Gewicht der Klotzflotte 1,1

Die errechnete Zuflußgeschwindigkeit $\dot{V}_0$ beträgt 1800 cm³/min. Die Ausgangskonzentration wurde mit 100% angenommen. Auffallend an dieser Figur ist folgendes: Bei kleinen Werten von k wird das Gleichgewicht schneller erreicht als bei größeren; insbesondere bei k -Werten über 1 stellt es sich sehr viel später ein als bei solchen unterhalb 1. Dieses interessante Verhalten zeigt sich noch deutlicher auf der Abb. 15. Hier ist mit Hilfe der Formel III die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes (bzw. 99% von $C_{B, \infty}$) benötigt wird, als Funktion der Verhältniszahl k aufgetragen. (Die Daten sind die gleichen wie in Abb. 14, lediglich P ist auf 66,6% reduziert.) Innerhalb des Intervalles von $k=0$ bis $k=1$ steigt die Zeit zuerst leicht an, durchläuft kurz vor $k=1$ ein Maximum und fällt dann rapid ab. Oberhalb des Toleranzbereiches von $k=1 \pm 0,01$, wo der Zeitbedarf natürlich 0 ist, steigt dann die Kurve außerordentlich rasch an. Bei $k=1,5$ ist z. B. der Zeitbedarf theoretisch etwa 20 mal größer als für $k=0,5$; praktisch ist dies allerdings nicht mehr feststellbar, da schon viel früher der Farbstoff ausfallen würde. Die Kurve soll denn auch vor

allem dazu dienen, die Gefährlichkeit aller Verfahren bzw. Farbstoffe zu zeigen, bei denen k -Werte oberhalb 1,1 bis 1,15 auftreten.

8.2. Der Einfluß von Diffusion und Substantivität auf den Verlauf von Foulardfärbungen

Aus dem vorigen Kapitel geht hervor, daß die Verhältniszahl einen ausschlaggebenden Einfluß auf den Ausfall einer Foulardfärbung ausübt. Diese Verhältniszahl wird üblicherweise mit der Substantivität in Beziehung gebracht (z. B. *affinity factor*³⁶), was auch berechtigt scheint, wenn man den Foulardiervorgang als Ausziehprozeß betrachtet (vgl. Kapitel 8.1). Eine Gleichsetzung ist jedoch, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht statthaft.

Die Substantivität ist der Wert, der die Lage des Färbegleichgewichtes angibt, während k angibt, wieviel Farbstoff nach Ablauf der Tauchzeit aufgezogen hat. Nun ist es jedoch seit langem bekannt, daß die Aufziehggeschwindigkeit (Halbfärbezeit³⁷) dem Diffusionskoeffizienten proportional ist. Noch genauer wird dieser Umstand durch die SPEAKMANsche «Wurzel-Zeit-Beziehung» ausgedrückt, die für die Anfangsperiode des Ausziehfarbervorganges gilt³⁸:

$$\frac{F_t}{F_\infty} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

t = Färbedauer,
 F_t, F_∞ = Farbstoffkonzentration nach der Zeit t bzw. nach Einstellung des Gleichgewichtes.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß einerseits die Menge des zur Zeit t aufgezogenen Farbstoffs der Substantivität proportional ist und daß die Ziehgeschwindigkeit andererseits proportional dem Diffusionskoeffizienten ist. Dadurch ist erklärt, weshalb bei konstanter Substantivität der k -Wert mit steigendem Diffusionskoeffizienten abnimmt und bei konstantem Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Substantivität steigt (vgl. Abb. 11 und 12). Keinesfalls ist dadurch jedoch das bekannte Auftreten von k -Werten oberhalb 1^{39, 40} erklärt.

Beim Foulardverfahren gelangt das Gewebe in trockenen Zustand in die Färbeflotte und saugt sich durch Kapillarwirkung fast augenblicklich voll Flüssigkeit. Aus dieser aufgenommenen Flotte, die zum Substrat in einem Mengenverhältnis von etwa 1:2 steht (vgl. Kapitel 8.1), nimmt nun die Faser das sogenannte Quellungswasser auf. Dies führt zu einer Volumeneinengung und Konzentrierung der Flotte, wobei das Ausmaß von der Art des Fasermaterials abhängt: Zellwolle nimmt bis 66% vom Fasergewicht Quellungswasser auf, während der Wert für Baumwolle bei 33% liegt⁴.

Das Resultat einer Überlagerung dieses Konzentrierungseffektes mit dem bis zur Beendigung der Tauchzeit erfolgten Aufziehen ist der k -Wert. Daher ist es verständlich, daß Farbstoffe, die aus Gründen sehr geringer Substantivität (Druckfarbstoffe) oder ungenügenden Diffusionsvermögens (Zellwolle, Phthalocyanin und 1:2-Komplexe) in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nur wenig auf die Faser aufgezogen haben, k -Werte aufweisen, die größer als 1 sind. Auch die k -Werte der andern, schneller aufziehenden Farbstoffe sind deshalb höher, als dies ihrer Ziehcharakteristik entsprechen würde. Aus den Zahlen für die Quellungswasseraufnahme kann jedoch geschlossen werden, daß auch unter ungünstigsten Verhältnissen und auf Zellwolle die Verhältniszahl k kaum über 1,5 ansteigen kann.

Der Verlauf von Foulardfärbungen scheint oftmals in Widerspruch zu der für die selbe Flottenzusammensetzung bestimmten Verhältniszahl zu stehen. Dies ist dadurch zu erklären, daß außer den Farbstoffen auch die andern in der Klotzflotte gelösten Substanzen Wechselwirkungen mit dem Substrat unterworfen sind. Daher verändern gegebenenfalls auch sie ihre Konzentrationen. So fällt beispielsweise beim Färben nach dem Kaltaufdockverfahren vor allem die Veränderung der Alkalinität ins Gewicht³⁴. Trägt man für die verschiedenen Farbstoffe die färberische Ausbeute als Funktion des Alkaligehaltes in der Klotzflotte auf, so stellt man in den meisten Fällen das Durchlaufen eines Optimalwertes fest. Je nach der Lage dieses Maximums und der Steilheit des Kurvenverlaufs reagieren die Farbstoffe mehr oder weniger empfindlich auf pH-Schwankungen im Reaktionsmedium. In solchen Fällen sind dann Nuancen- und Farbtiefenunterschiede (Endenungleichheiten) nicht oder nicht nur auf die sogenannten Substantivitätseffekte (k -Werte) zurückzuführen; manchmal kompensieren sich die Alkaliverarmung und die Farbstoffanreicherung auch.

8.3. Labortest

Unsere Untersuchungen zeigen, daß lediglich anhand von Farbstoff- k -Werten keine Direktschlüsse auf das färberische Verhalten von Klotzflotten unter Praxisbedingungen gezogen werden können. Da es jedoch für die Applikationsforschung unumgänglich ist, Versuche unter Praxisbedingungen und mit Praxismaterialien durchzuführen und es andererseits in jeder Hinsicht unmöglich ist, ständig im großtechnischen Maßstab Versuche anzustellen, haben wir zur Bestimmung des Verhaltens hinsichtlich Endengleichheit einen Labortest ausgearbeitet. Dieser gestattet es, Farbstoffe, Zusätze, Materialien und Verfahren in guter Übereinstimmung mit der Praxis zu prüfen. Der Test beruht wiederum auf einem Vergleich zwischen frischer und abgequetschter Flotte. Es werden jedoch nicht Konzentrationen, sondern direkt färberische Resultate erhalten und verglichen. Die Arbeitsmethode besteht darin, daß mit Hilfe eines Foulards und

³⁷ J. BOULTON und B. READING, *J. Soc. Dyers Colourists* 50 (1934) 381.

³⁸ H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 272 f.

³⁹ H. B. MANN, Diskussionsbeitrag zu Lit. ³⁶.

⁴⁰ M. CAPPONI, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 720.

einem größeren Stück des entsprechenden Gewebes in einem ersten Arbeitsgang eine genügende Menge abgequetschter Flotte hergestellt wird. Hierbei wird eine Tauchzeit von mindestens 5 sec eingehalten. Dazu kann ein beliebiges Laborfoulard verwendet werden, sofern eine Möglichkeit zum Auffangen der abgequetschten Flotte besteht. In einem zweiten Arbeitsgang werden mit der frischen und der abgequetschten Flotte je eine Färbung unter den zu untersuchenden Praxisbedingungen hergestellt. Die beiden Färbungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Anfang und Ende einer Praxisfärbung.

Der Stärke- und Nuancenvergleich dieser beiden Färbungen ist ein Ausdruck für das Zusammenwirken der k -Werte sämtlicher in der Klotzflotte gelöster Substanzen. Hierbei werden allerdings die vor allem bei den Kaltfärbern auftretenden Endenungleichheiten nicht erfaßt, die durch vorzeitige Hydrolyse der sich im Foulardtrog anreichernden abgequetschten Flotte hervorgerufen werden.

8.4. Folgerungen

Zusammenfassend kann als Resultat dieser Erörterungen über das Foulardieren folgendes festgestellt werden: Bei der Planung von Foulardfärbungen muß man zu verhindern trachten, daß die k -Werte wesentlich von 1 abweichen. Die verfahrenstechnische Gegenmaßnahme ist das Verkürzen des Tauchweges und der Tauchzeit³⁴, sei es, daß man im Spickel eines horizontalen Zwei- oder Mehrwalzenfoulards arbeitet oder indem man die Warengeschwindigkeit erhöht. Eine sehr gute Saugfähigkeit des Gewebes ist hierbei jedoch unerläßliche Voraussetzung. Da jedoch wegen der schlechten Benetzbarkeit vieler Gewebe oftmals eine relativ lange Tauchzeit benötigt wird, führt dieser Weg nicht immer zum Erfolg. Der Erhöhung der Trockengewichtszunahme zur Milderung von Endenungleichheiten ist aus Gründen der Weiterverarbeitung (Migration beim Zwischentrocknen, Sackbildung beim Aufdocken) schon bei etwa 100% eine Grenze gesetzt. Es müssen daher für schwierige Fälle konstruktive Maßnahmen zur Anwendung gelangen.

Der sicherste Weg zur Vermeidung von Endabläufen ist der, daß man die abgequetschte Flotte nicht ins Bad zurücklaufen läßt, sondern verwirft. Eine solche Maßnahme ist indessen nur bei sehr blassen Nuancen wirtschaftlich. Als Kompromißlösung schlagen wir daher ein Zweistufenverfahren vor. Bei diesem wird eine erste sehr schwache Abquetschung unter Rücklauf der abgequetschten Flotte vorgenommen und hernach in einer zweiten Quetschfuge auf den gewünschten Wert weiterabgequetscht. Die bei der zweiten Quetschung anfallende geringe Menge Flotte wird nun verworfen und kann daher zur Endenungleichheit nicht weiter beitragen. Diese Ar-

beitsweise hat ferner bei Verfahren mit Zwischentrocknung den Vorteil, daß man mit Hilfe einer sehr starken Abquetschung die Farbstoffmigration herabsetzen kann.

Als chemische Maßnahmen sind die folgenden zu nennen: Endenungleichheiten, die durch den pH-Schwund bedingt sind, werden in erster Linie durch Pufferung gemildert. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß man die Reaktionszeit der Fixierung weit über die theoretisch benötigte Dauer verlängert, so daß auch die an Alkali verarmten Stoffpartien ausfixieren können. Dabei ist jedoch die Bindungsstabilität der Färbungen bei der alkalischen Hydrolyse^{41, 42} zu berücksichtigen.

Endabläufe dagegen, die in erster Linie auf die k -Werte der Farbstoffe zurückzuführen sind, müssen auf andere Art korrigiert werden. Dies geschieht entweder durch die Verwendung einer geeigneten Elektrolytkonzentration (Abb. 12) oder durch Vermeidung gefährlicher Farbstoffkonzentrationen (Abb. 11). So bietet insbesondere das Färben niedrig substantiver Farbstoffe in dunkeln und hoch substantiver in hellen Farbtönen etwelche Schwierigkeiten. Die sorgfältige Wahl des geeigneten Farbstoffes anhand der Angaben der Farbstoffhersteller und die Überprüfung im Labortest muß daher stets als die sicherste Maßnahme betrachtet werden.

9. Zusammenfassung

Der Einfluß des Diffusionskoeffizienten und der Substantivität auf das Färben von Reaktivfarbstoffen nach Foulardverfahren wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden Testmethoden entwickelt. Die theoretischen Grundlagen des Foulardierens werden beschrieben.

Resultate

1. Diffusionskoeffizient und Substantivität sind einander jeweils innerhalb eines Sortimentes ungefähr umgekehrt proportional. 1:2-Metallkomplex- und Phthalocyaninfarbstoffe zeigen jedoch ein abweichendes Verhalten.
2. Bei Schnellfixierverfahren sowie auch beim Färben von Viscosefasern ist ein gutes Diffusionsvermögen notwendig. Für das Zwischentrocknen ist eine gute Diffusion und eine Mindestsubstantivität Voraussetzung.
3. Außer der Warengeschwindigkeit hat auch das Abquetschen einen Einfluß auf den Verlauf von Foulardfärbungen.
4. Der beschriebene Labortest zur Prüfung der Endenungleichheit zeigt gute Übereinstimmung mit der Praxis.
5. Ein neuartiges zweistufiges Foulardiervorgehen mit einer ersten, schwachen und einer zweiten, starken Abpressung wird vorgeschlagen.

⁴¹ R. CH. SENN und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 781.

⁴² J. BENZ, *J. Soc. Dyers Colourists* 77 (1961) 734.

Die Analyse von Reaktivfärbungen auf Cellulosefasern*

Von O. THUMM und J. BENZ

Sandoz AG, Farbendepartement, Basel

I. Allgemeiner Nachweis von Reaktivfärbungen

Der Nachweis von Reaktivfärbungen – unabhängig vom im Einzelfall vorliegenden Reaktivsystem und vom farbgebenden Körper – basiert auf der homöopolaren Bindung der Farbstoffe mit der Cellulosefaser, durch die sich Reaktivfärbungen gegenüber Cellulosefärbungen mit allen anderen Farbstoffklassen unterscheiden¹. Reaktivfärbungen sollten auf Grund dieser Bindung auch durch Lösungsmittel mit großem Farbstofflösevermögen nicht von der Faser abzuziehen sein. Voraussetzung dafür ist, daß der nichtfixierte Farbstoffanteil vollständig ausgewaschen wurde und daß keine Einwirkung des Lösungsmittels auf die Färbung im Sinne einer Hydrolyse stattfindet.

In Anlehnung an frühere Arbeiten auf dem Gebiet der Färbungsanalyse²⁻⁶ wurde das Verhalten von Reaktivfärbungen einerseits und von Färbungen mit den wichtigsten nichtreaktiven Farbstoffklassen andererseits gegenüber Pyridin, Dimethylformamid und den 50prozentigen wässrigen Lösungen dieser beiden Lösungsmittel untersucht. Als Reaktivfarbstoffe zogen wir für unsere Vergleiche Procion-⁷, Procion-H-⁸, Cibacron-⁸, Remazol-⁹, Drimaren-¹⁰, Levafix-¹¹, Levafix-E- und Primazinfarbstoffe¹² mit den verschiedensten farbgebenden Körpern heran. Ihnen wurde eine Anzahl oft gebrauchter Vertreter der Direkt-, Küpen-, Schwefel- und Naphtholfarbstoffe gegenübergestellt.

Die Färbungen mit Reaktivfarbstoffen zeigen gegenüber den beiden obgenannten Lösungsmitteln und deren wässrigen Lösungen unter den gewählten Versuchsbedingungen im allgemeinen die erwartete hohe Resistenz. Die Tatsache, daß ihre überwiegende Mehrzahl nicht oder höchstens in Spuren ausblutet, unterscheidet sie deutlich von Färbungen mit klassischen Farbstoffen. Ausnahmen von dieser Feststellung bilden lediglich die

Färbungen einzelner Türkisblauarken und einiger Vertreter des Levafixsortimentes.

Nicht ohne weiteres erwartet werden durfte die Beständigkeit der relativ alkaliempfindlichen Remazolfärbungen¹³ gegenüber der kochenden wässrigen Pyridinlösung. Die in einer neueren Arbeit⁶ erwähnte Empfindlichkeit der Färbungen von Drimarenorange Y-G gegenüber Dimethylformamid und Dimethylformamid-Wasser (1:1) konnten wir nicht bestätigen; unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen kann kein Ausbluten der Färbung festgestellt werden.

Färbungen mit Direktfarbstoffen bluten vor allem in die wässrigen Pyridin- und Dimethylformamidlösungen stark aus. Küpenfärbungen dagegen lassen sich im allgemeinen mit unverdünntem Pyridin und Dimethylformamid teilweise abziehen. Ein zusätzlicher Beweis für das Vorliegen einer Küpenfärbung läßt sich mittels der üblichen Reduktions-Reoxydations-Versuche gewinnen. Die Naphtholfärbungen bluten in die wässrigen Pyridin- und Dimethylformamidlösungen, vor allem aber in die unverdünnten Lösungsmittel stark aus. Die Färbungen mit Schwefelfarbstoffen, welche sich bei der Schwefelwasserstoffprobe zu erkennen geben, verhalten sich unter unseren Prüfbedingungen recht verschieden. Die Festlegung der Klassenzugehörigkeit innerhalb der Färbungen mit klassischen Farbstoffen interessiert in diesem Zusammenhang weniger. Entsprechende Analysemethoden wurden wiederholt beschrieben^{2,3,5,14,15,16}.

Eine Reaktivfärbung oder ein Reaktivdruck läßt sich anhand der obgenannten Lösungsmittelversuche, die gegebenenfalls durch weitere, in der Färbungsanalyse eingeführte Prüfungen ergänzt werden, auch dann einwandfrei nachweisen, wenn – wie dies meistens der Fall ist – Kombinationen aus mehreren Farbstoffen vorliegen. Die Festlegung der Farbstoffklasse ist für den Färber in den meisten Fällen ausreichend. Sie setzt ihn in die Lage, auf Grund seiner Kenntnisse der Handelssortimente eine nuancengleiche Färbung mit denselben Eigenschaften und Echtheiten herzustellen.

Die vollständige Identifizierung der zu einer Kombination verwendeten Einzelfarbstoffe ist im Falle von Reaktivfärbungen oder Reaktivdrucken zumeist schwierig.

Die Eigenschaften von Reaktivfärbungen sind durch das Reaktivsystem einerseits und den farbgebenden

* Eingegangen am 14. April 1964.

¹ H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 73 (1961) 125.

² HEERMANN-AGSTER, *Färberei- und textilchemische Untersuchungen*, 9. Auflage, Verlag Springer (1956).

³ AATCC, New York Section, *Amer. Dyestuff Rep.* 47 (1958) 9.

⁴ A. BODE, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 1304.

⁵ C. H. GILES et al., *J. Soc. Dyers Colourists* 78 (1962) 125.

⁶ F. JORDINSON und R. LOCKWOOD, *J. Soc. Dyers Colourists* 78 (1962) 122.

⁷ O. A. STAMM, H. ZOLLINGER et al., *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1123.

⁸ Vgl. die Angaben über die Konstitution einiger Cibacron- und Procion-H-Farbstoffe in *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1960) 2783.

⁹ Vgl. die Angaben über die Konstitution einiger Remazolfarbstoffe in *Coll. Czech. Chem. Comm.* 27 (1962) 268.

¹⁰ J. BENZ, *Dtsch. Färberkalender* 65 (1961) 168, und H. ACKERMANN und P. DUSSY, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1167.

¹¹ KÜHNEL, *SVF-Fachorgan* 16 (1961) 764.

¹² H. SCHWAB und G. BARTS, *Z. ges. Text. Ind.* 64 (1962) 392.

¹³ R. CH. SENN, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 261.

¹⁴ A. SCHAEFFER, *Handbuch der Färberei*, Band IV: Analytischer Teil (1950), Verlag Kohlhammer.

¹⁵ A. BODE, *Melliand Textilber.* 38 (1957) 289.

¹⁶ G. DIERKES und H. BROCHER, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 387.

Körper der eingesetzten Farbstoffe andererseits gegeben. Anhaltspunkte über das Reaktivsystem gibt das Verhalten einer Reaktivfärbung bei Hydrolyseversuchen. Da sich indessen einige Sortimente bei solchen Tests innerhalb der durch ihre Vertreter gegebenen Streuung ähnlich verhalten, ist eine einwandfreie Festlegung des Reaktivsystems auf Grund einfacher Reaktionen vielfach nicht möglich. Dagegen lassen sich über die farbgebenden Körper oft in unkomplizierter Art Aussagen machen. Die nachfolgend mit Färbungen einzelner Farbstoffe beschriebenen Reaktionen vermögen auch Hinweise über die farbgebenden Körper der Komponenten von Kombinationen zu geben.

II. Metallnachweis bei Reaktivfärbungen

Um einen Einblick in die verwendeten farbgebenden Körper zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Reaktivfärbungen zuerst auf ihren Metallgehalt zu prüfen. Als in den farbgebenden Körpern von Reaktivfarbstoffen koordinativ gebundene Metallatome kommen Kupfer, Nickel, Chrom und Kobalt in Betracht. Der Nachweis dieser Metalle erfolgt durch die Untersuchung der veraschten Färbung mit den entsprechenden, in der Färbungsanalyse eingeführten Methoden der anorganischen analytischen Chemie^{2,14,17}.

Unter den metallhaltigen Reaktivfarbstoffen stellen die Kupferkomplexe die meisten Vertreter. Einerseits sind u. a. die farbgebenden Körper einiger Rubin, Bordeaux, Violett, Blau und Marineblau von Handels-sortimenten Kupferkomplexe von *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen, während andererseits die Türkis- bzw. Brillantblau¹⁸ vielfach als Chromophor Kupferphthalocyanin enthalten. Eine Ausnahme bildet das nickelhaltige Levafixtürkis IGG. 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe wurden bisher ausschließlich für gedeckte Nuancen wie Grau, Schwarz, Marineblau und Braun eingesetzt.

Für den Nachweis von Metallkomplexfarbstoffen in Wollfärbungen wurden Entmetallisierungsversuche mit Äthylendiamintetraessigsäure vorgeschlagen⁵. Die Übertragung dieser Methode auf Reaktivfärbungen vermag in einzelnen Fällen einen Beweis für das Vorliegen einer Metallkomplexfärbung zu liefern, allgemein anwendbar ist sie jedoch nicht. Dieses Vorgehen setzt voraus, daß die entmetallisierte Färbung eine von der entsprechenden Metallkomplexfärbung stark verschiedene Nuance besitzt. Eine Anzahl von Metallkomplexfarbstoffen erfüllt diese Voraussetzung nicht in genügendem Maße. Außerdem ist zu beachten, daß die Nuance vieler entmetallisierter Färbungen stark pH-abhängig ist. Im wei-

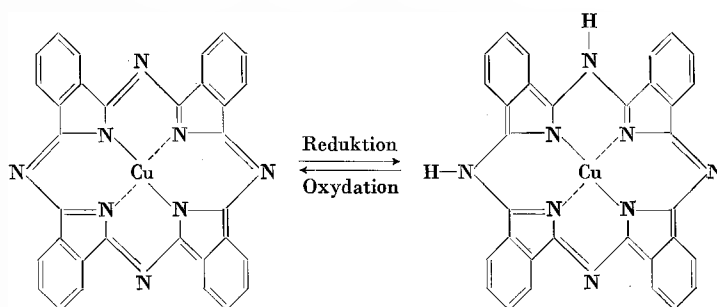
teren ist in vielen Metallkomplexfärbungen das Metallatom so stark gebunden, daß es unter den in Frage kommenden Bedingungen durch die Einwirkung von Äthylendiamintetraessigsäure nicht oder nur teilweise entfernt werden kann. Ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur in stark saurem Gebiet ist wegen des Abbaus der Cellulose und den damit verbundenen Reduktionserscheinungen sowie wegen der Hydrolyse der Färbungen ausgeschlossen. Andererseits sind aber einige Kobalt- und vor allem Chromkomplexe und die Kupferphthalocyanine in schwach saurem bis schwach alkalischem Gebiet gegenüber der Einwirkung von Äthylendiamintetraessigsäure sehr stabil.

Diese Methode der Entmetallisierung ist bei einigen *o,o'*-Dioxyazokupferkomplexen anwendbar. Durch Behandeln der entkupferten Färbungen mit einer essigsauren Kupfersulfatlösung lassen sich wieder die Nuancen der ursprünglichen Metallkomplexfärbungen erhalten.

III. Färbungen mit reaktiven Phthalocyanin- und Anthrachinonfarbstoffen

Phthalocyanine und Anthrachinonkörper lassen sich zu Leukoverbindungen reduzieren, welche ihrerseits durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln wieder in die ursprünglichen Verbindungen übergeführt werden können.

Der Leukoform der Phthalocyanine liegt wahrscheinlich die folgende Struktur mit zwei sauren Iminowasserstoffatomen¹⁹ zugrunde:



Da einerseits die Leukoverbindungen und die entsprechenden oxydierten Formen verschiedene Nuancen aufweisen und andererseits die Azofarbstoffe einem reversiblen Reduktions-Oxydations-Prozeß im allgemeinen nicht zugänglich sind, läßt sich anhand dieses Verhaltens der Nachweis von Phthalocyaninen und Anthrachinonen führen.

Dieser Nachweis setzt eine vollständige oder doch weitgehend reversible Gestaltung des Reduktions-Oxydations-Vorganges voraus. Dies bedeutet, daß unter dem Einfluß des Reduktionsmittels ein deutlicher Farbum-

¹⁷ E. Merck AG, *Chemische und technische Untersuchungsmethoden der Textilindustrie*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

¹⁸ H. WAGNER und J. PFLUG, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 281.

¹⁹ ULLMANN, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band 13, S. 702.

schlag eintreten muß, während andererseits nach der Oxydation die Nuance der ursprünglichen Färbung möglichst unverändert wieder vorliegt. Durch geeignete Bedingungen sind sowohl bei der Reduktion als auch bei der anschließenden Oxydation irreversible Nebenreaktionen weitgehend auszuschließen.

Insbesondere die Anthrachinonfarbstoffe sind unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln relativ leicht einem Abbau zu Produkten zugänglich, die einer Rückoxydation zu den ursprünglichen Oxokörpern nicht mehr fähig sind.

IV. Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen

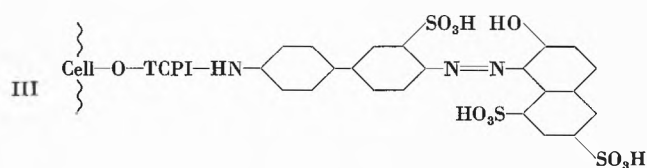
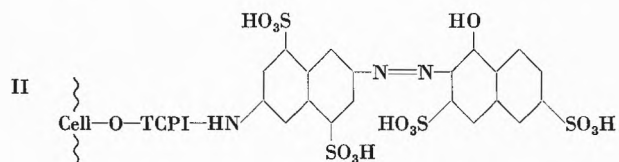
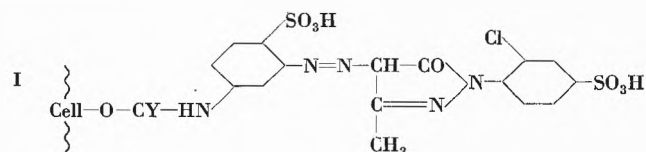
Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen lassen sich grundsätzlich reduktiv zu primären Aminen spalten, wobei die mit dem Reaktivsystem verbundene Komponente an die Faser gebunden bleibt, während das bzw. die anderen Amine ausgewaschen werden können. Vielfach läßt sich die primäre aromatische Aminogruppe der so gewonnenen, mit der Faser verbundenen Verbindungen diazotieren, und die entsprechenden Diazoniumverbindungen lassen sich mit geeigneten Kupplungskomponenten zu neuen Reaktivfärbungen kombinieren. Auf dieser Reaktionsfolge^{16, 20, 21, 22} beruht der Nachweis von reaktiven Azofärbungen.

Dieser Nachweis ist nicht generell auf alle Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen anwendbar. Er setzt u.a. voraus, daß das an die Faser gebundene Amin diazotierbar ist. Eine ganze Anzahl von entsprechenden Spaltstücken aus Färbungen mit Reaktivfarbstoffen des Handels reagieren bei der Einwirkung von salpetriger Säure in anderer Weise als unter Ausbildung einer Diazoniumverbindung. Beispielsweise werden einzelne *o*-Aminonaphthole durch salpetrige Säure zu chinoiden Verbindungen oxydiert, während man aus Aminopyrazolonen die entsprechenden Rubazonsäuren erhält. Solche Reaktionen sind aus Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung von Azofarbstoffen bekannt²³.

Wenn die Voraussetzungen für einen solchen Nachweis gegeben sind, so lassen sich nur dann brauchbare Resultate erhalten, wenn für die Reduktion der Färbung, die Diazotierung und die Kupplung geeignete, den Reaktionspartnern angepaßte Bedingungen zur Anwendung gelangen. Diese Bedingungen ergeben sich aus Erkenntnissen bei der Synthese von Azofarbstoffen.

Bereits WEGMANN²⁴ hat auf das unterschiedliche Verhalten von Färbungen mit Azofarbstoffen, welche das Reaktivsystem in der Diazo- bzw. in der Kupplungskomponente tragen, hingewiesen. Ist in einer reaktiven Azofärbung die Diazokomponente über die Reaktivkomponente an die Faser gebunden, so besteht grundsätzlich die Möglichkeit, aus dem nach der Reduktion

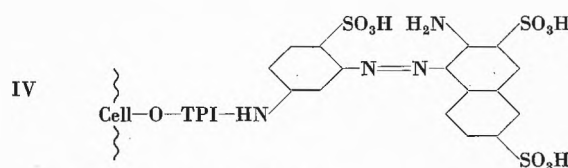
auf der Faser zurückbleibenden Amin die ursprüngliche Färbung wiederherzustellen. Dies gelingt glatt mit den Färbungen der Farbstoffe I bis III, deren Diazokomponenten der Anilin-, β -Naphthylamin- und der Benzidinreihe angehören:



CY = Rest des Cyanurchlorids

TCPI = Rest des Tetrachlorpyrimidins

Die nach der Reduktion der Färbungen mit Natriumdithionit anfallenden Amine werden in salzsäurem Medium diazotiert und die Diazoverbindungen mit den entsprechenden Kupplungskomponenten kombiniert. Auf Grund der relativ großen Kupplungsenergie der entsprechenden Diazoniumverbindung läßt sich auch die Färbung mit dem Farbstoff IV durch eine Kupplung in saurem Medium auf 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure zurückgewinnen:



TPI = Rest des Trichlorpyrimidins

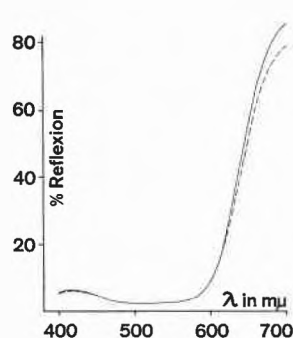


Abb. 1. Farbstoff II

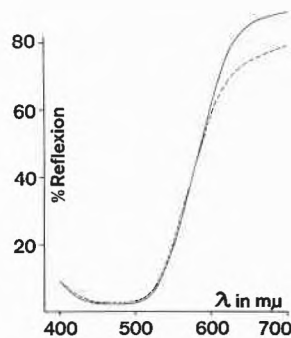


Abb. 2. Farbstoff IV

— ursprüngliche, --- zurückgewonnene Färbung

²⁰ F. SCHLAEPPI, *Amer. Dyestuff Rep.* 47 (1958) 377.

²¹ J. WEGMANN, *Melliand Textilber.* 39 (1958) 1006.

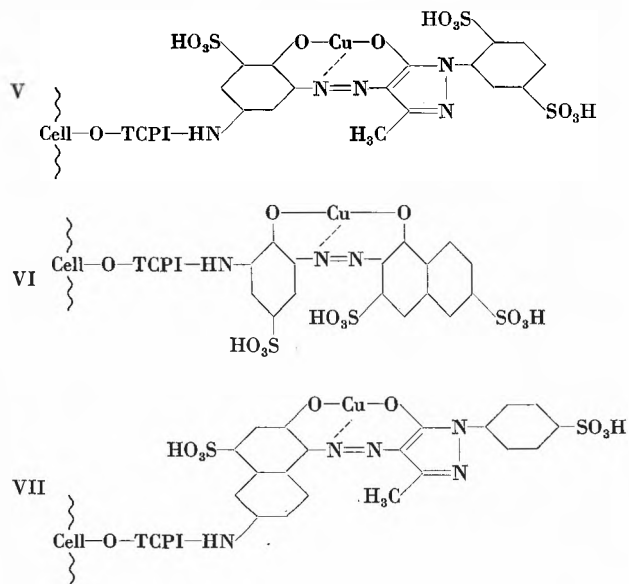
²² B. J. REUBEN und D. M. HALL, *Amer. Dyestuff Rep.* 51 (1962) 811.

²³ A. BRUNNER, *Analyse der Azofarbstoffe*, Verlag Springer, 1929.

²⁴ J. WEGMANN, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 205.

Die Übereinstimmung der zurückgewonnenen Färbung mit der ursprünglichen in bezug auf Nuance und Stärke wird durch die Reflexionskurven in den Abbildungen 1 und 2 illustriert.

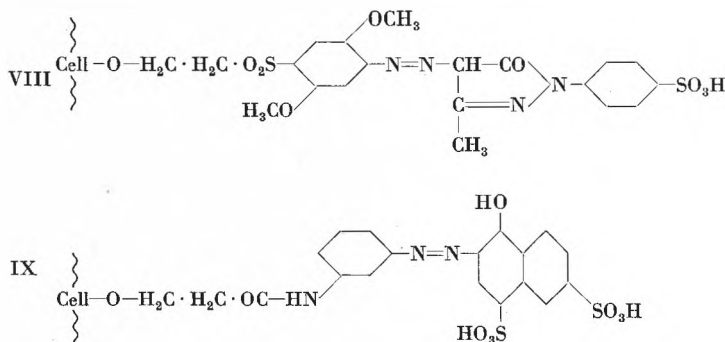
Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen, welche Metallatome komplex gebunden enthalten, sind grundsätzlich diesem Nachweis ebenfalls zugänglich. Bei der Einwirkung von Natriumdithionit auf die Färbungen V bis VII erhält man die Celluloseverbindungen der entsprechenden *o*-Aminophenole bzw. des entsprechenden *o*-Aminonaphthols.



Die beiden isomeren, aus den Färbungen V und VI entstehenden *o*-Aminophenole lassen sich in üblicher Weise in die Diazoniumverbindungen überführen, während die Diazotierung des bei der Reduktion der Färbung VII anfallenden *o*-Aminonaphthols in schwach saurem Medium unter Zusatz von Kupfersulfat^{25, 26} durchgeführt wird. Alle drei Diazoverbindungen besitzen erwartungsgemäß eine relativ geringe Kupplungsenergie. Bei der Zurückgewinnung der Färbungen VI und VII wird die Kupplung mit 1-Naphthol-3,6-disulfosäure bzw. mit 1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in einem Pyridin-Wasser-Gemisch vorgenommen, während im Falle der Färbung V der Pyridinzusatz bei der Kupplung des entsprechenden diazotierten *o*-Aminophenols mit 1-(2',5'-Disulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 unterbleiben kann. Nach der Behandlung der Kupplungsprodukte mit einer Kupfersalzlösung erhält man die ursprünglichen Färbungen V bis VII zurück.

Bei den Färbungen I bis VII ist der Farbstoff mit der Cellulose verestert. Diesem Typ entsprechen u.a. die Cibacron- und die Drimarenfärbungen. Auch Färbungen, in welchen der Farbstoff über eine Ätherbrücke an

die Cellulose gebunden ist, sind dieser Reaktionsfolge grundsätzlich zugänglich. Beispiele hierfür bilden die reduktive Spaltung und der anschließende Wiederaufbau der Färbungen VIII und IX mit Remazolgoldgelb G^{27, 28} bzw. mit einem Farbstoff vom Primazintyp¹²:



Aus den nach der Reduktion auf der Faser zurückbleibenden Aminen jener Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen, in denen das Reaktivsystem an die Kupplungskomponente gebunden ist, kann in den meisten Fällen die ursprüngliche Färbung nicht mehr zurückgewonnen werden. Dies gilt insbesondere für Färbungen vom Typus X, XII und XIII. Die entsprechenden Farbstoffe werden durch Kupplung der Diazoverbindung auf ein aromatisches Amin und anschließenden Umsatz des Kupplungsproduktes mit der Reaktivkomponente hergestellt. Dagegen kann hier durch Kupplung der Diazoverbindung, welche aus dem nach der Reduktion auf der Faser zurückbleibenden Amin gewonnen wird, mit einer geeigneten Kupplungskomponente eine vom Ausgangsmaterial verschiedene Färbung hergestellt werden. So wurde die rotstichig gelbe Färbung X durch Reduktion, Diazotierung und anschließende Kupplung mit 1-Naphthol-3,6-disulfosäure in die violette Färbung XI übergeführt.

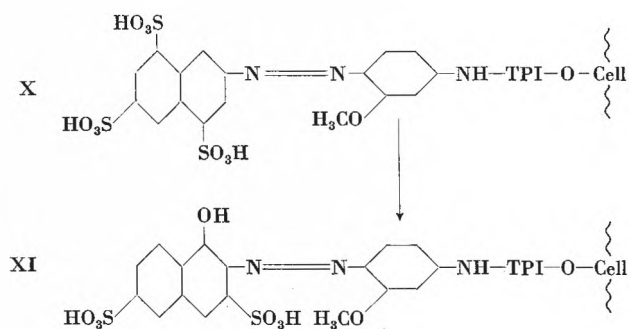


Abb. 3 zeigt einerseits die Reflexionsspektren der Färbungen XI, die nach der angegebenen Reaktionsfolge aus zwei verschiedenen tiefen Färbungen X erhalten wurden, und andererseits das Reflexionsspektrum einer Färbung XI, die man durch Fixierung des in Substanz synthetisierten Farbstoffes erhielt:

²⁵ K. HOLZACH, *Die aromatischen Diazoverbindungen*, Verlag Enke, 1947, S. 30.

²⁶ K. H. SAUNDERS, *The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications*, 2. Auflage, Verlag Arnold, 1949, S. 30.

²⁷ E. BOHNERT, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1156.

²⁸ O. A. STAMM, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 3008.

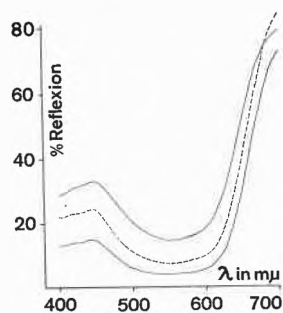
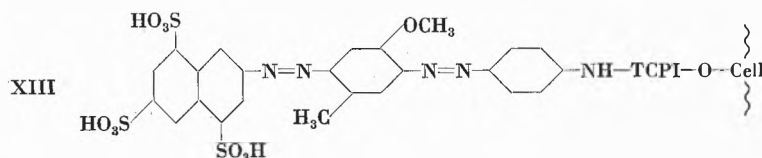
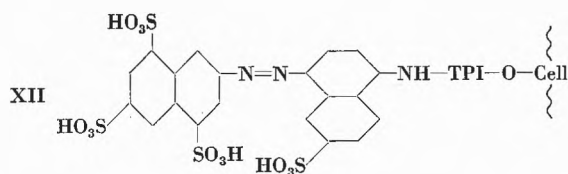
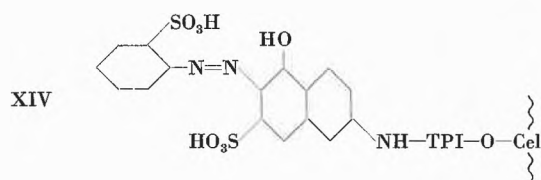


Abb. 3. — Färbungen XI durch Umwandlung einer 0,25- bzw. 1 prozentigen Färbung X, - - - - - 0,6 prozentige Färbung XI mit dem synthetisierten Farbstoff

Auch Färbungen dieses Typs, welche unter Verwendung eines α -Naphthylaminderivates als Kupplungskomponente aufgebaut wurden, wie beispielsweise die orange Färbung XII und Färbungen vom Typus der braun-orangen Färbung XIII mit Disazofarbstoffen, sind dieser Reaktionsfolge zugänglich. Als Kupplungskomponente für die aus diesen beiden Beispielen erhaltenen Diazoverbindungen wurde die für ihre große Kupplungsenergie bekannte 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure verwendet, wobei eine marineblaue bzw. violette Färbung anfiel.



An Reaktivfärbungen mit Azofarbstoffen, welche das Reaktivsystem an der Aminogruppe des als Kupplungskomponente verwendeten Aminonaphthols tragen und bei denen die Diazoverbindung in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe koppelt, kann die oben aufgeführte Reaktionsfolge vielfach deshalb nicht durchgeführt werden, weil sich das bei der Reduktion anfallende *o*-Aminonaphthol nicht diazotieren läßt^{23, 29}. Typische Beispiele hierfür sind Färbungen mit alkalisch gekuppelten J-Säurefarbstoffen, in welchen die Aminogruppe mit der Reaktivkomponente acyliert ist. Dieser Typus liegt in der Färbung XIV vor.



Die Diazotierung einiger durch Reduktion entsprechender Reaktivfärbungen entstandener *o*-Aminonaphthol-derivate ist jedoch, zumeist unter Anwendung spezieller Methoden, möglich. Ein Beispiel hierfür bildet die Diazotierung des durch Reduktion der Färbung VII hergestellten *o*-Aminonaphthols. Beim Aufbau der neuen Färbungen ist in diesen Fällen der geringen Kupplungsenergie der Diazoverbindungen durch die Wahl der Kupplungsbedingungen und einer geeigneten Kupplungskomponente Rechnung zu tragen.

²⁹ HANS MAYER, Diss. ETH Zürich, 1926.

Experimenteller Teil

Allgemeiner Nachweis von Reaktivfärbungen

Färbungen auf merc. Baumwolle in Richttypentiefe der nachfolgend aufgeführten Farbstoffe wurden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 200 während 5 min in kochendem

1	Pyridin	Kp. 113°C
2	Pyridin-Wasser 1 : 1	Kp. 94°C
3	Dimethylformamid	Kp. 151°C
4	Dimethylformamid-Wasser 1 : 1	Kp. 101°C

behandelt und anschließend die Intensität der Anfärbung dieser Flotten qualitativ bestimmt:

Reaktivfärbungen

	Ausbluten in die Flotte				Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
Procion-				Remazol-			
brillantgelb 6G	1-4	-	-	gelb G	1-4	-	-
gelb R	1-4	-	-	brillantorange RR	1-4	-	-
brillantorange G	1-4	-	-	rot B	1-4	-	-
brillantroter 2B	123	4	-	rotviolett R	1-4	-	-
rubin B	1-4	-	-	marineblau RD	1-4	-	-
rotbraun 4R	1-4	-	-	brillantblau R	1-4	-	-
brillantblau R	1-4	-	-	türkisblau G	1-4	-	-

	Ausbluten in die Flotte				Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
<i>Procion-</i>				<i>Cibacron-</i>			
brillantgelb H 4 G	1-4	—	—	brillantgelb 3 G	1-4	—	—
brillantorange HGR	1-4	—	—	gelb R	1-4	—	—
brillantrot H 3 BN	1-4	—	—	brillantrot B	1-4	—	—
brillantpurpur H 3 R	1-4	—	—	violett 2 R	1-4	—	—
rotbraun H 4 R	1-4	—	—	schwarz BG	1-4	—	—
blau HB	1-4	—	—	brillantblau BR	1-4	—	—
brillantblau H 5 G	1	—	2-4	brillantblau C 4 CP	1-4	—	—
<i>Drimaren-</i>				<i>Levafix-</i>			
gelb Z-RL	1-4	—	—	gelb I 4 G	1-4	—	—
orange Z-2 GL	1-4	—	—	goldgelb IR	1-4	—	—
rot Z-2 B	1-4	—	—	gelbbraun I 3 G	1	2-4	—
marineblau X-BL	1-4	—	—	rot G	123	4	—
grau Z-GL	1-4	—	—	brillantblau RRN	123	4	—
blau Z-RL	1-4	—	—	brillantblau I 3 G	124	—	3
türkis Z-G	1 3	2 4	—	türkis IGG	1	2-4	—
<i>Levafix-E-</i>				<i>Primazin-</i>			
brillantgelb E-3 G	1-4	—	—	gelb 3 GL	1-4	—	—
gelb E-RL	1-4	—	—	brillantorange R	1-4	—	—
goldgelb E-G	1-4	—	—	scharlach GGL	1-4	—	—
brillantrot E-2 B	1-4	—	—	rot R	1-4	—	—
brillantrot E-4 B	1-4	—	—	brillantrosa 3 B	1-4	—	—
rubin E-FB	1-4	—	—	brillantblau BL	124	3	—
brillantblau E-B	1-4	—	—	türkis G	1-4	—	—

Färbungen mit nichtreaktiven Baumwollfarbstoffen

<i>Direktfarbstoffe</i>	Ausbluten in die Flotte			<i>Küpfenfarbstoffe</i>	Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
<i>Solar-</i>				<i>Sandothren-</i>			
gelb 2 GL	1	—	2-4	gelb NGC	2 4	3	1
orange 2 GL	1	—	2-4	goldorange F-N 3 G	124	3	—
rot 2 BL	1	—	2-4	rot F-NF 2 B	2 4	1	3
violett BL	1 3	—	2 4	blau F-NGR	1-4	—	—
blau 3 G	1	—	2-4	brillantgrün F-NBF	4	2	1 3
grün BL	1	—	2-4	braun F-NBR	124	3	—
braun PL	1	—	2-4	grau F-NBG	124	3	—
<i>Schwefelfarbstoffe</i>				<i>Naphthol-Kombinationen</i>			
<i>Thional-</i>	Ausbluten in die Flotte			<i>Naphthol-</i>	Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
tiefschwarz D konz.	1-4	—	—	AS/Echtrot 3 GL	—	2 4	1 3
dunkelblau RL	1	2-4	—	AS-SW/Echtrot KB	—	2 4	1 3
braun 2 G	1-4	—	—	AS-LB/Echtrot B	—	124	3
carbon F-CLN	2 4	1 3	—	AS-SG/Echtrot B	4	2	1 3
Sandonblau R	—	1	2-4	AS/Variaminblau B	—	—	1-4
				AS-RL/Echtrot RL	—	4	1-3
				AS-ITR/Echtrot ITR	—	4	1-3

Nachweis von Metallkomplexen

Ungefähr 0,5 g der Färbungen auf merc. Baumwolle in Richttyptiefe werden im Porzellantiegel trocken verascht. Die durch Zugabe von 2,5 bis 3 cm³ 30prozentiger Essigsäure erhaltenen Lösungen werden direkt für den Nachweis von Kupfer, Nickel und Kobalt verwendet.

Kupfernachweis

0,5 cm³ der essigsauren Lösung werden mit dem gleichen Volumen 10prozentiger Ammonrhodanidlösung und einigen Tropfen Pyridin versetzt. Bei der Anwesenheit von Kupfer bildet sich der gelbgrüne, in Chloroform lösliche Kupfer/Pyridin/Rhodanid-Komplex.

Eine zweite Probe von 0,5 cm³ der essigsauren Lösung wird mit einem deutlichen Überschuß an Ammoniak versetzt, worauf einige Tropfen einer 1prozentigen wässrigen Lösung von Natriumdiäthyl-dithiocarbamat zugegeben werden. Ein brauner Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Kupfer an.

Nickelnachweis

0,5 cm³ der essigsauren Lösung werden ammoniakalisch gestellt und mit einigen Tropfen einer 1prozentigen wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes von Dimethylglyoxim versetzt. In Gegenwart von Nickel bildet sich ein roter Niederschlag.

Kobaltnachweis

Zu 0,5 cm³ einer gesättigten wässrigen Ammonrhodanidlösung werden 0,5 cm³ der essigsauren Prüflösung gegeben. Bei Gegenwart von Kobalt bildet sich blaues Kobaltrhodanid, das in ein Gemisch aus gleichen Volumina Äther und Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Eventuell vorhandenes Eisen wird durch die Zugabe von wenig Natriumfluorid maskiert.

Der Kobaltnachweis kann auch so geführt werden, daß man zu 0,5 cm³ einer gesättigten acetonischen Lösung von Ammonrhodanid 0,5 cm³ der zu untersuchenden essigsauren Lösung gibt. Eine tiefblaue Färbung zeigt Kobalt an.

Chromnachweis

Der Ascherückstand der Färbung wird mit der 4–5fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Soda und Salpeter vermennt und das Ganze einer Schmelze unterworfen. Eine Gelbfärbung der Schmelze deutet auf das Vorhandensein von Chrom. Die Schmelze wird in 2,5 bis 3 cm³ 30prozentiger Essigsäure aufgenommen und die Lösung mit einigen Tropfen einer 10prozentigen Bleiacetatlösung versetzt. Beim Vorhandensein von Chrom entsteht ein gelber Niederschlag von Bleichromat.

Nach diesen Methoden wurden Färbungen einer größeren Anzahl von Reaktivfarbstoffen geprüft und wie folgt identifiziert:

	Kupferkomplex	Chromkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex
Procion-	rubin B	rotbraun 4 R		
Remazol-	gelb RT rot 3 B rotviolett R brillantviolett 5 R blau 3 R türkisblau G	marineblau RD		
Procion-H-	rubin HB brillantpurpur H 3 R marineblau H 3 R brillantblau H 7 G brillantblau H 5 G	rotbraun H 4 R dunkelbraun HB		
Cibacron-	rubin R violett 2 R blau 2 R brillantblau C 4 GP türkisblau GF türkisblau G		schwarz BG (Mischung)	
Drimaren-	violett Z-RL bordeaux Z-BL marineblau X-BL marineblau Z-2 RL marineblau Z-BGL braun Z-3 GL türkis Z-G	marineblau Z-2 GL grau Z-GL	braun Z-3 RL schwarz Z-BL (Mischung)	
Levafix-	brillantblau I 3 G brillantblau I 4 G brillantgrün IB			türkis IGG
Levafix-E-	rubin E-FB rotviolett E-2 BL			
Primazin-	türkis G			

Entmetallisierungsversuche mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)

1. Die Färbungen in Richttyptiefe auf merc. Baumwolle werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 100 während 20 min in einer 80°C warmen 5prozentigen wässrigen Lösung von EDTA bewegt, deren pH-Wert durch Sodazugabe auf 7,8 bis 8,2 gestellt wurde.
2. Dieselben Färbungen werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 100 während 20 min mit einer 4prozentigen Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure in Glycerin bei 140 bis 160°C behandelt.

Die nachstehend aufgeführten Kupferkomplexfarbstoffe ändern bei diesen beiden Behandlungen, an die sich ein Spülen mit dest. Wasser anschließt, ihren Farbton wie folgt:

Procionrubin B	braun
Procionbrillantpurpur H3R	blauviolett
Procionmarineblau H3R	violett
Remazolrot 3B	blauviolett
Cibacronrubin R	rotbraun
Drimarenbordeaux Z-BL	violett
Levafixrubin E-FB	braun

Werden die entmetallisierten Färbungen mit einer 70 bis 80°C warmen essigsäuren Kupfersulfatlösung behandelt, so kehrt der ursprüngliche Farbton zurück.

Die Türkisfärbungen aller untersuchten Reaktivsortimente zeigen bei diesen Tests keine wesentlichen Nuancenänderungen. Dasselbe gilt für die chromhaltigen Remazolmarineblau RD, Drimarenmarineblau Z-2GL und Procionrotbraun H4R.

Nachweis von reaktiven Phthalocyanin- und Anthrachinonfärbungen

Die Färbungen werden bei Raumtemperatur während 30 sec mit einer Lösung von 20 g Natriumdithionit und 2,5 g Natriumhydroxyd pro Liter behandelt und die Nuancenänderung im Vergleich zu einer sich in Wasser befindlichen identischen Färbung beurteilt. Nach der Reduktion werden die Färbungen je 2 min kalt, heiß und nochmals kalt gespült. Um eine lediglich durch das Alkali in der Reduktionslösung hervorgerufene reversible Nuancenänderung zu erkennen, wird gleichzeitig ein Teil der zu untersuchenden Färbung in 0,25prozentige Natronlauge gebracht.

Die Färbungen in Richttyptiefe der folgenden Phthalocyaninfarbstoffe wurden auf diese Weise geprüft:

	Nuance nach 30 sec in der Blindküpe
Procionbrillantblau H5G	rotstichig blau
Procionbrillantblau H7G	rotstichig blau
Remazoltürkisblau G	rotstichig blau
Cibacronbrillantblau C4GP	rotstichig blau
Cibacrontürkisblau G	rotstichig blau
Cibacrontürkisblau GF	rotstichig blau
Drimarentürkis Z-G	rotstichig blau
Levafixbrillantblau I3G	blau
Levafixbrillantblau I4G	rotstichig blau
Levafixtürkis IGG	blau
Primazintürkis G	rotstichig blau

Nach dem Spülen zeigen die Färbungen wieder ihre ursprüngliche Nuance. Bei der Behandlung in der 0,25prozentigen Natronlauge werden Remazoltürkisblau G und Levafixtürkis IGG etwas grüner, während die anderen Färbungen unverändert bleiben.

Die Färbungen in Richttyptiefe der folgenden Anthrachinonfarbstoffe wurden nach der oben angegebenen Methode getestet:

	Nuance nach 30 sec in der Blindküpe
Procionbrillantblau R	braun
Procionblau 3G	orangebraun
Remazolbrillantblau R	orangebraun
Remazolbrillantblau B	orangebraun
Procionblau HB	braun
Cibacronbrillantblau BR	braun
Drimarenblau Z-RL	orangebraun
Drimarenblau Z-GL	orangebraun
Levafixbrillantblau E-B	orangebraun
Primazinbrillantblau BL	orangebraun

Nach dem Spülen kehrt der ursprüngliche Farbton dieser Anthrachinonfärbungen nicht sofort zurück. Dies kann durch eine Reoxydation der reduzierten Färbungen mit 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd bei 90 bis 95°C während 2½ min bewirkt werden. Durch die Behandlung mit 0,25prozentiger Natronlauge werden Remazolbrillantblau B eine Spur röter, Procionblau 3G etwas grüner, die anderen Färbungen bleiben praktisch unverändert.

Die Mehrzahl der von uns untersuchten Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen ändern bei obigem Test ihre Nuance in der Blindküpe nicht oder nur wenig. Ausnahmen bilden alkaliempfindliche Färbungen, die sowohl in der Blindküpe als auch in 0,25prozentiger Natronlauge starke Nuancenänderungen zeigen, wie z.B. Primazinbrillantrosa 3B und Primazinrot R, die beide nach Orange umschlagen. Diese Nuancenänderung ist reversibel. Gleichfalls wird die Mehrzahl der von uns geprüften Färbungen von Azofarbstoffen bei obgenanntem Test in blinder Küpe nicht oder nur wenig angegriffen, und dementsprechend zeigen die Färbungen nach dem Spülen keinen oder nur einen geringen Unterschied gegenüber den Originalfärbungen. Keine Nuancenänderung läßt sich beispielsweise bei den Färbungen von Prociongelb 6G, Remazolgelb G und Cibacrongelb R beobachten, während Färbungen von Drimarenorange Z-2GL, Primazinbrillantrosa 3B, Cibacronblau 2R, Cibacronschwarz BG und Drimarengrau Z-GL ihre Nuance nur wenig ändern bzw. aufgehellt werden. Die Färbungen einzelner Farbstoffe, wie Cibacronbrillantrot B und Remazolbrillantorange RR, werden dagegen stark angegriffen und entsprechend abgebaut.

Nachweis von Azofärbungen

Die Farbstoffe I bis IX und XII bis XIV werden ungefähr in Richttyptiefe auf merc. Baumwolle fixiert. Vom Farbstoff X wird eine 0,25prozentige und eine 1prozentige, vom Farbstoff XI eine 0,6prozentige Färbung auf demselben Substrat hergestellt.

Die Reduktion der metallfreien Azofärbungen erfolgt in einer 20 g/l Natriumdithionit enthaltenden wässrigen Lösung während 10 min bei 80°C. Die kupferhaltigen Metallkomplexfärbungen V, VI und VII werden nach einer 20minütigen Behandlung in einer 80°C warmen, schwach alkalischen 5prozentigen wässrigen Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure in gleicher Weise reduziert. Die aus den Färbungen entstehenden, an die Faser gebundenen primären Amine sind nur in einzelnen Fällen rein weiß, meist jedoch leicht gelbbraun gefärbt.

Die reduzierten und gespülten Färbungen werden während 15 sec bei 0 bis 5°C in einer Lösung von 4 g/l Natriumnitrit und 12 cm³/l 30prozentiger Salzsäure diazotiert. Eine Ausnahme bildet die reduzierte Färbung VII, deren Diazotierung in einer Lösung von 6 g/l Natriumnitrit unter Zusatz von 1 g/l Kupfersulfat bei pH 5 während 4 min bei 25°C durchgeführt wurde.

Die diazotierten Gewebe werden – sofern nachstehend keine anderen Angaben gemacht sind – während 15 min bei Raum-

temperatur in wässrigen Lösungen umgezogen, welche neben der in Form ihrer Natriumsalze verwendeten Kupplungskomponenten 40 g/l Soda enthalten. Bei der Zurückgewinnung der Färbung IV wird mit einem Kupplungsbad gearbeitet, das einen Essigsäure/Natriumacetat-Puffer enthält.

Die folgenden Kupplungsbäder werden verwendet:

I	20 g/l	1-(2'-Chlor-, 4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
II	20 g/l	1-Naphthol-3,6-disulfonsäure
III	50 g/l	2-Naphthol-6,8-disulfonsäure
IV	50 g/l	2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure
V	50 g/l	1-(2',5'-Disulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 30 min, 25°C
VI	100 g/l	1-Naphthol-3,6-disulfonsäure in 50prozentigem Pyridin, 2 h, 60°C
VII	100 g/l	1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in 20prozentigem Pyridin, 30 min, 40°C
VIII	50 g/l	1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
IX	100 g/l	1-Naphthol-4,6-disulfonsäure, 15 min, 40°C
X	50 g/l	1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 30 min, 25°C
XII	50 g/l	1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure
XIII	20 g/l	1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure

Zur Zurückgewinnung der Färbungen V, VI und VII werden die entsprechenden Kupplungsprodukte mit einer Lösung, welche je 10 g/l Kupfersulfat, Eisessig und Natriumacetat enthält, während 20 min bei 70 bis 75°C nachbehandelt.

Versuche, das nach der Reduktion der Färbung XIV an die Faser gebundene o-Aminonaphthol unter verschiedenen Bedingungen in eine zur Kupplung befähigte Diazoverbindung überzuführen, verliefen erfolglos.

Die von uns untersuchten Färbungen mit reaktiven Anthrachinon- und Phthalocyaninfarbstoffen werden bei der Reduktion nach der oben angegebenen Methode zum großen Teil irreversibel abgebaut. Färbungen mit Anthrachinonfarbstoffen, wie beispielsweise mit Procionbrillantblau R, Levafixbrillantblau E-B und Cibacronbrillantblau BR, zeigen nach der Behandlung mit Natriumdithionit bei 80°C und dem Spülen eine braune Nuance. Bei der anschließenden Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd, gemäß der Prüfmethode für reaktive Anthrachinonfärbungen, tritt ein nochmaliger Farbumschlag ein. Die ursprüngliche Nuance läßt sich jedoch nicht zurückgewinnen. Die auf dieselbe Weise reduzierten und gespülten Färbungen mit Phthalocyaninfarbstoffen, wie z.B. mit Procionbrillantblau H5G, Drimarentürkis Z-G und Remazoltürkisblau G, weisen eine irreversible Farbänderung nach Graugrün auf.

Synthesen in der Carotinoid-Reihe

19. Mitteilung¹: Physikalische Eigenschaften der Carotine

Von U. SCHWIETER, H. R. BOLLIGER, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, G. ENGLERT, M. KOFLER, A. KÖNIG,
C. V. PLANTA, R. RÜEGG, W. VETTER und O. ISLER

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

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Carotingebiet haben wir vor kurzem δ -(4) und ε -Carotin(5) hergestellt². Damit standen uns zusammen mit α -(1)³, β -(2)^{3,4} und γ -Carotin (3)³ sowie Lycopin (6)⁵ alle bekannten natürlich vorkommenden Carotine der Summenformel $C_{40}H_{56}$ zur Verfügung (Tabelle 1). Im folgenden werden die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen verglichen.

1. Massenspektren

Infolge der geringen Flüchtigkeit der Carotine ist es nötig, die Proben zur Aufnahme der Massenspektren direkt in die Ionenquelle des Spektrometers zu verdampfen^{6,7}. Die zur Erreichung des erforderlichen

Dampfdrucks nötigen Temperaturen liegen bei 290 bis 330°C.

Da es unter diesen drastischen Verdampfungsbedingungen schwierig ist, bei genau konstantem Proben- druck zu messen, und überdies die Temperatur der Ionenquelle nicht genau kontrolliert werden kann, ist es nicht möglich, gut reproduzierbare Spektren zu erhalten. Den in den Abbildungen 1 und 2 gezeigten Peak- Intensitäten kommt daher nur qualitative Bedeutung zu ($\sim \pm 20\%$). Während diese Ungenauigkeit für bestimmte Verwendungszwecke der Massenspektren, wie die quantitative Analyse von Gemischen oder Identitäts- beweise durch Vergleich von Spektren, sich sehr störend auswirken würde, ist sie für die folgende Diskussion ohne Bedeutung, da bei der Interpretation der Spektren nur auf sehr große Intensitätsunterschiede eingegangen wird.

Es sollen nun gewisse Regeln über das Verhalten der Carotine nach Elektronenbeschuß in der Gasphase beschrieben werden, die sich aus den Massenspektren ergeben. In Abb. 1 ist das Massenspektrum von β -Carotin wiedergegeben. Abb. 2 zeigt die oberen, für die folgende Diskussion wichtigen Massenbereiche aller sechs Iso- meren.

In allen sechs Fällen treten bei m/e 536, dem (mono- isotopen) Molekulargewicht der Carotine, intensive Peaks auf. Die hohe Intensität dieser Peaks ist einerseits durch

¹ 18. Mitteilung dieser Reihe: *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 994.

² B. C. L. WEEDON und U. SCHWIETER. Über diese Arbeiten wird an anderer Stelle berichtet werden.

³ R. RÜEGG, U. SCHWIETER, G. RYSER, P. SCHUDEL und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 985.

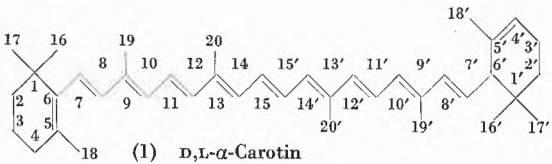
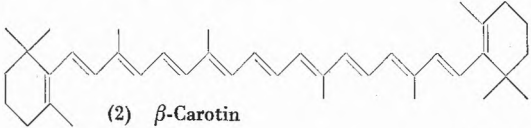
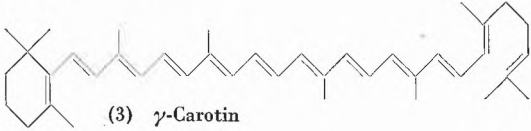
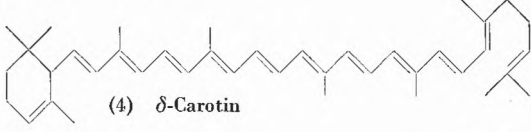
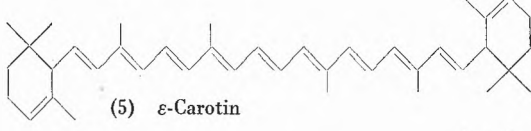
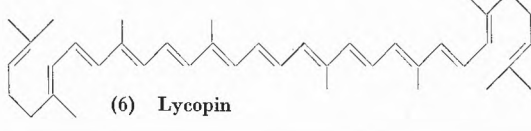
⁴ O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 249; O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *ibid.* 39 (1956) 454; O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Liebigs Ann. Chem.* 603 (1957) 129.

⁵ O. ISLER, H. GUTMANN, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 463.

⁶ R. I. REED, *J. Chem. Soc.* 1958, 3432.

⁷ M. BARBER, T. O. MERREN und W. KELLY, *Tetrahedron Letters* 1964, 1063.

Tabelle 1. Absorptionsspektren [in Petroläther (80 bis 105°C)] und Schmelzpunkte der synthetischen all-*trans*-Carotine

Verbindung	Smp. °C	λ_{max} (m μ)	$E_{1cm}^{1\%}$
 (1) D,L- α -Carotin	162	422 444 473	1900 2800 2520
 (2) β -Carotin	180°	453 481	2592 2268
 (3) γ -Carotin	152–154	437 462 494	2055 3100 2720
 (4) δ -Carotin	151–152	431 456 489	2040 3290 2915
 (5) ϵ -Carotin	199–201	416 440 470	1940 3120 3135
 (6) Lycopin	172–173	446 472 505	2250 3450 3150

die relativ gute Stabilität des Radikations, die ihm die lange Polyenkette verleiht, und andererseits durch die Beständigkeit der Polyenkette gegen Bindungsbrüche bedingt.

Die relativ kleinen Peaks bei m/e 534 stammen wahrscheinlich von Dehydrierungsprodukten, die bei den hohen Verdampfungstemperaturen entstehen. (Der Peak bei 552 im Spektrum des α -Carotins kommt von einer Verunreinigung.)

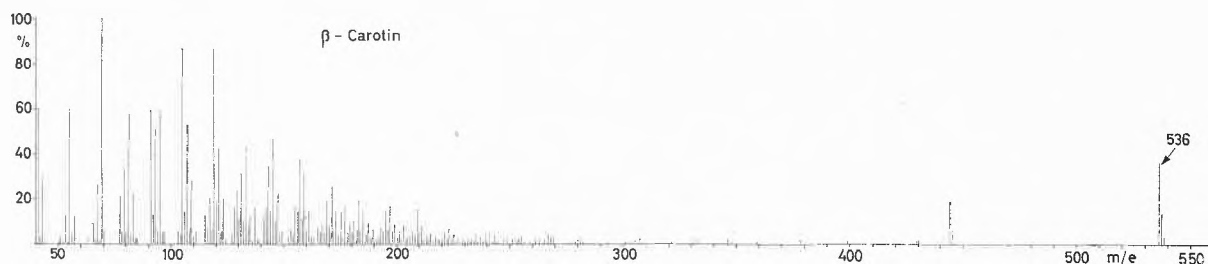
Das grobe Fragmentierungsbild aller Isomeren ist sehr ähnlich. Als Beispiel soll das Spektrum des β -Carotins dienen (Abb. 1). Es tritt eine große Zahl von Peaks auf, deren Intensität im oberen Massenbereich, verglichen mit dem Molekülion, meist gering ist, während sie gegen das untere Ende zu stark ansteigt. Eine Interpretation der Peaks auf Grund des Vergleichs der vorhandenen Massenspektren erscheint nur im oberen Massenbereich möglich. Über die Bildungsweise der Fragmente mit niedrigen Massenzahlen könnten nur umfangreiche Experimente mit isopenmarkierten Molekülen Aufschluß geben.

Das Signal bei m/e 521 tritt in allen sechs Verbindungen mit sehr geringer Intensität auf, erreicht aber nicht in jedem Spektrum die 1%-Grenze, so daß es in Abb. 2 nicht in allen Fällen erscheint. Es entspricht dem Verlust einer Methylgruppe; seine Intensität ist überraschend gering, wenn man bedenkt, daß die Moleküle insgesamt 10 Methylgruppen tragen, von denen 4 geminale Methylgruppen sind, die überdies zum Teil in Allylstellung zur Polyenkette stehen.

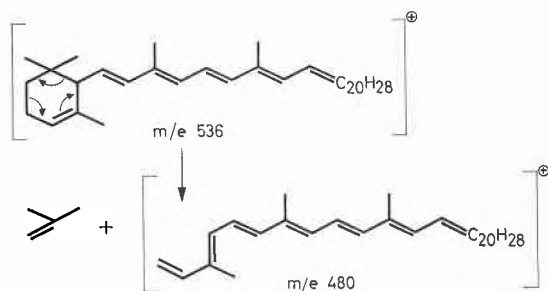
Die zur Unterscheidung der einzelnen Isomeren wichtigsten Peaks liegen bei m/e 467 und m/e 480. Sie können in Analogie zu entsprechenden Fragmenten in den Spektren von α -Ionon⁸ und von den Geranylrest enthaltenden Monoterpenen⁹ gedeutet werden. Der Peak bei m/e 480 stammt aus dem Retro-Diels-Alder-Zerfall des α -Cyclogeranylidenrestes und tritt deshalb in allen Carotinen auf, die dieses Strukturelement enthalten:

⁸ K. BIEMANN, *Mass Spectrometry*, Organic chemical applications, McGraw-Hill, New York 1962, S. 103.

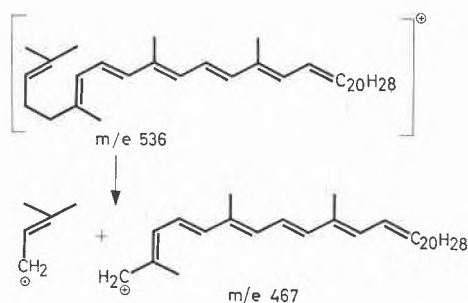
⁹ E. v. SYDOW, *Acta Chem. Scand.* 17, (1964) 2504.

Abb. 1. Massenspektrum von β -Carotin

α -, δ - und ϵ -Carotin. Die positive Ladung bleibt in diesem Prozeß völlig auf der Seite des Polyens.



Das Ion mit der Massenzahl 467, das in allen Isomeren mit Geranylidengrest auftritt (δ -Carotin, γ -Carotin und Lycopin), entstammt der Spaltung der doppelt allylischen Bindung zwischen C-3 und C-4, bzw. C-3' und C-4', wobei die positive Ladung wieder auf dem Polyen bleibt. In diesem Falle tritt aber auch das komplementäre Fragment bei m/e 69 im Spektrum mit relativ großer Intensität auf. Dieser Peak ist jedoch wenig charakteristisch, da bei m/e 69 in allen Isomeren ein Peak auftritt, der aus unspezifischen Fragmentierungen der Moleküle stammt (Abb. 1).



Für den β -Cyclogeranylidengrest konnte kein charakteristischer Peak gefunden werden.

In den Spektren der Isomeren, die den α -Cyclogeranylidengrest oder den Geranylidengrest an beiden Enden der Kette tragen, d. h. ϵ -Carotin und Lycopin, könnte man die entsprechenden Peaks bei m/e 480 bzw. m/e 467 (und m/e 69) relativ zum Gesamtionenstrom in stark erhöhter Intensität erwarten. Die oben erwähnte mäßige

Reproduzierbarkeit der Spektren erlaubt jedoch nicht, genaue und verlässliche Zahlen für das Verhältnis der einzelnen Peaks zum Gesamtionenstrom anzugeben, so daß auf diese Angaben verzichtet werden muß.

Es ist bemerkenswert, daß konsequente Fragmentierungen nach den beiden angeführten Mechanismen, wie z. B. Verlust von C_4H_8 (56 u) und anschließende Abspaltung von C_5H_9 (69 u) zu einem Fragment mit 411 u in δ -Carotin, in keinem Fall in bedeutendem Ausmaße vorkommen.

Die Peaks bei m/e 430 und m/e 444 verdienen Beachtung, weil sie, in wechselnder Intensität, in allen Carotininen zu den intensivsten Signalen des oberen Massenbereiches zählen. Ihre Massenzahlen liegen 92 u bzw. 106 u unter der Molekülmasse. Diese Differenzen entsprechen formal den Massen von Toluol und Xylol. Wenn man diese Peaks durch Verlust entsprechender Teile von den Kettenenden erklären wollte, so müßten teilweise sehr unwahrscheinliche Spaltungen von C-C-Bindungen und gleichzeitig die Umlagerung mehrerer H-Atome postuliert werden. Derartige Fragmentierungen sollten aber nicht zu den relativ intensiven, auch bei niedrigen Ionisierungsspannungen noch vorhandenen Peaks führen, wie sie in allen Isomeren auftreten. Es ist daher anzunehmen, daß die verlorenen Teile aus dem Innern der Polyenkette abgespalten werden, in einem Prozeß ähnlich dem, der von STENHAGEN und Mitarbeitern¹⁰ für den Verlust von C_2 - und C_3 -Bruchstücken aus den Ketten von Fettsäureestern bewiesen worden ist. Voraussetzung für eine solche Fragmentierung ist im vorliegenden Falle die leichte *cis-trans*-Isomerisierung der Olefinbindungen¹¹. Nur so ist es möglich, daß die Polyenkette Konformationen annehmen kann, in denen eine Abspaltung von Kettenteilen mit gleichzeitiger Wiederverknüpfung der seitlichen Kettenreste stattfinden kann. Je nach der Konformation der Ketten kann ein 6gliedriges Kettenstück, das eine Methylgruppe trägt, oder ein solches mit zwei Methylgruppen den Molekülverband verlassen. Im ersten Fall entsteht der Peak bei m/e 444 (= $M-92$ u), im letzteren Fall bei m/e

¹⁰ NG DINH-NGUYEN, R. RYHAGE, S. STÄLLBERG-STENHAGEN und E. STENHAGEN, *Ark. Kemi* 18 (1961) 393.

¹¹ Ref. 8, S. 83 und 151.

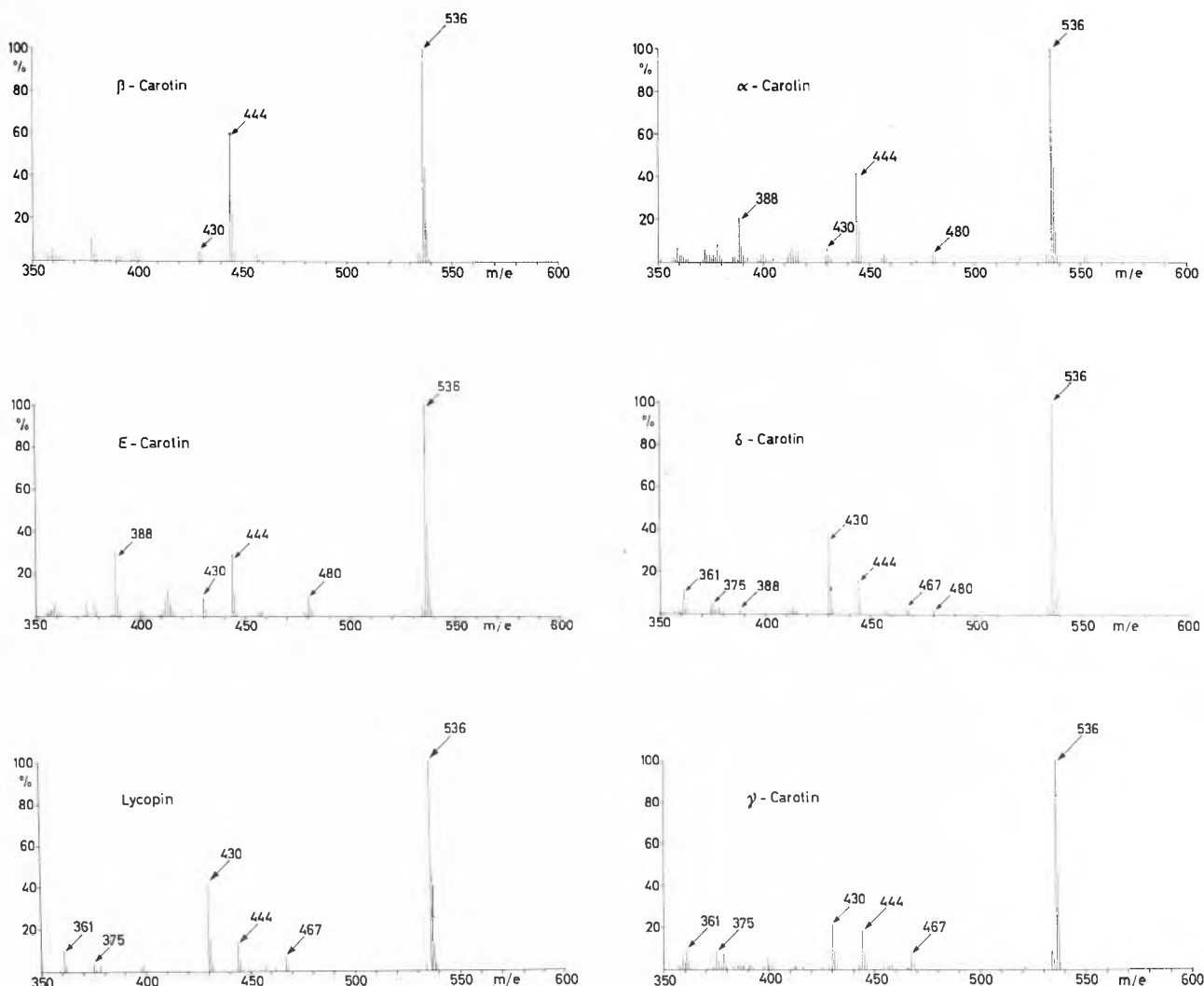


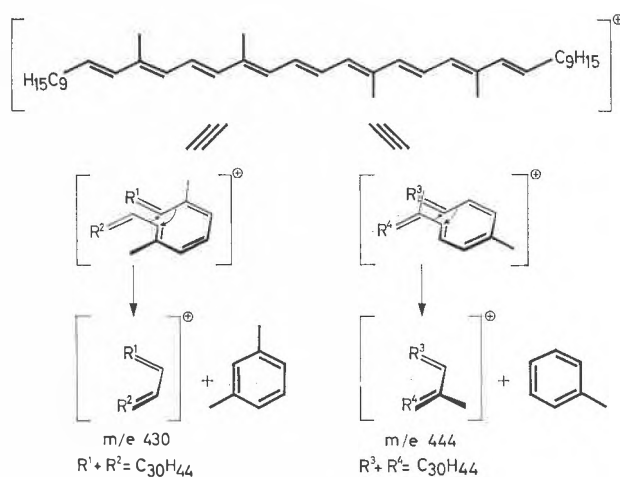
Abb. 2. Teilmassenspektren der sechs Carotine. Alle Peaks, deren Intensität größer als 1% des Basispeaks ist, sind eingezeichnet

430 ($= M-106u$). Für den Übergang $536 \rightarrow 444$ findet man in allen Spektren ein metastabiles Ion bei 368 (ber. 368,1). Für $536 \rightarrow 430$ konnten keine metastabilen Ionen gefunden werden.

Über die Struktur der ungeladenen Teilchen mit 92 u und 106 u lassen sich aus den vorliegenden Daten keine Schlüsse ziehen, doch liegt die Annahme nahe, daß es sich um Toluol und Xylol handelt¹². Folgender Mechanismus, an einem beliebigen Teil der Polyenkette dargestellt, könnte diese Fragmentierung erklären.

¹² Die thermische Erzeugung von Toluol und Xylol aus β -Carotin, die durch langes Erhitzen erreicht werden kann^{12a}, tritt offenbar unter den Bedingungen unserer Experimente sowohl bei β -Carotin wie bei allen anderen Carotinen in geringem Ausmaße auf. Dies geht aus den bei niedriger Ionisierungsspannung aufgenommenen Spektren hervor, in denen bei den Molekülmassen von Toluol und Xylol, m/e 92 und m/e 106, Peaks von kleiner Intensität auftreten. Ob bei der Bildung der Peaks bei m/e 430 und 444 ebenfalls thermische Reaktionen in geringem Ausmaß beteiligt sind, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

^{12a} W.C.DAY und J.G.ERDMAN, *Science* 141 (1963) 808; I.MADER, *ibid.* 144 (1964) 533.



Durch die Annahme von mehrstufigen Fragmentierungen nach den obigen Mechanismen lassen sich einige weitere Peaks im oberen Massenbereich deuten:

Protonenresonanzspektren der Carotine

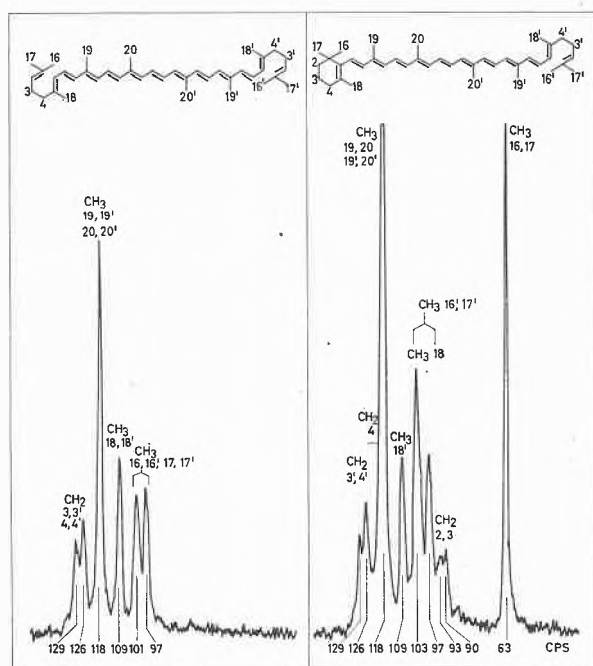


Abb. 3

Abspaltung von 69 u aus den Fragmenten 430 und 444 führt zu den Peaks bei m/e 361 (m^* 303,2, ber. 303,2) bzw. m/e 375 (m^* 316,9, ber. 316,8) in den Spektren des Lycopins sowie des γ - und δ -Carotins.

Die Retro-Diels-Alder-Reaktion, ausgehend von Fragment m/e 444, führt in den Spektren von α -, δ - und ε -Carotin zu dem Signal bei m/e 388 (m^* 339,4, ber. 339,2).

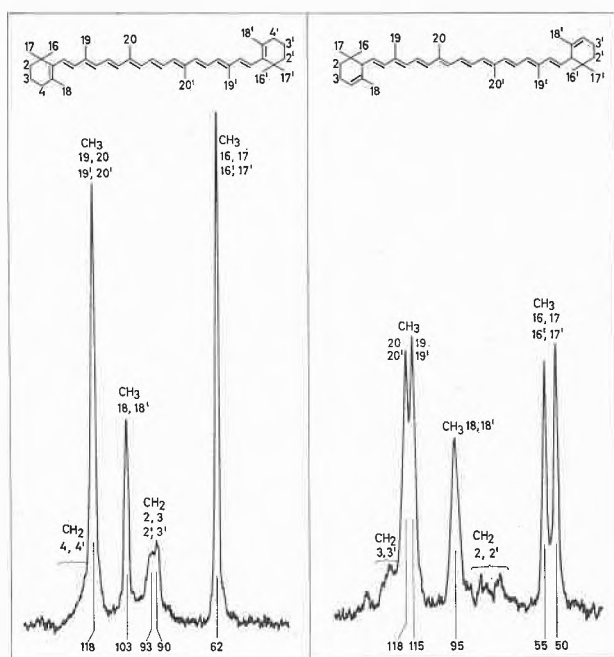


Abb. 4

Die entsprechende andere Fragmentserie m/e 430 und m/e 374 ist in diesen Carotinen aus unbekannten Gründen offenbar weniger begünstigt.

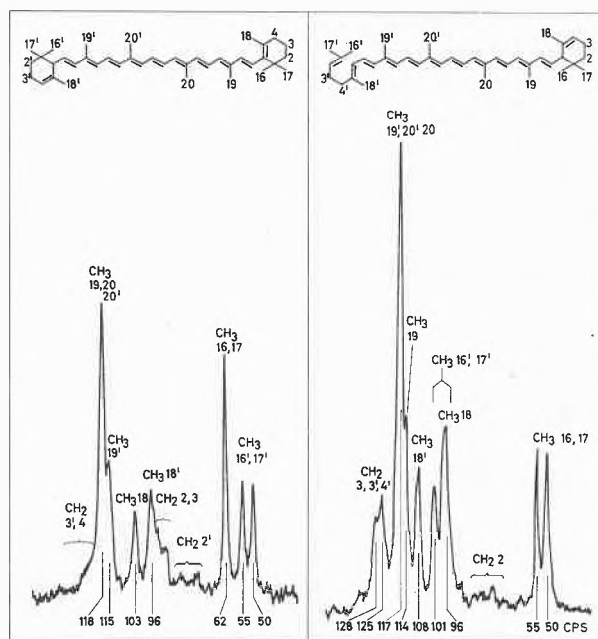


Abb. 5

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit einem MS-9 Massenspektrometer der Firma AEI, Manchester, aufgenommen. Die Proben wurden in einer Menge der Größenordnung 0,1 mg auf die Spitze eines Keramikstabes gebracht. Der Keramikstab wurde mittels Vakuumschleuse in eine Bohrung im Ionenquellenblock eingeführt, so daß die Probe am Rande der Ionisationskammer lag⁷. Die Verdampfung der Substanz geschah durch Heizung des Ionenquellenblocks. Temperatur des Blocks während der Aufnahme: 290 bis 330 °C. Ionisierungsspannung: 70 V.

2. Protonenresonanzspektren

Die Protonenresonanzspektren von Carotinen und verwandten Substanzen sind in der Literatur ausgiebig beschrieben worden^{13,14,15}.

Ausschnitte aus den Protonenresonanzspektren dieser Verbindungen im Gebiet der CH_2 - und CH_3 -Signale sind in den Abbildungen 3 bis 5 enthalten (Lösungsmittel CCl_3 , Meßfrequenz 60 MHz). Die Beschränkung auf diesen Bereich erschien sinnvoll, da sich die olefinischen Protonensignale wegen ihrer starken Überlappung und komplizierten Aufspaltung nur teilweise zuordnen ließen.

¹³ M.S. BARBER, J.B. DAVIES, L.M. JACKMAN und B.C.L. WEEDON, *J. Chem. Soc.* 1960, 2870.

¹⁴ A. ARAI, C.C. YAO und I. ICHIKIZAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36 (1963) 1432.

¹⁵ R.D.G. COOPER, J.B. DAVIES und B.C.L. WEEDON, *J. Chem. Soc.* 1963, 5637.

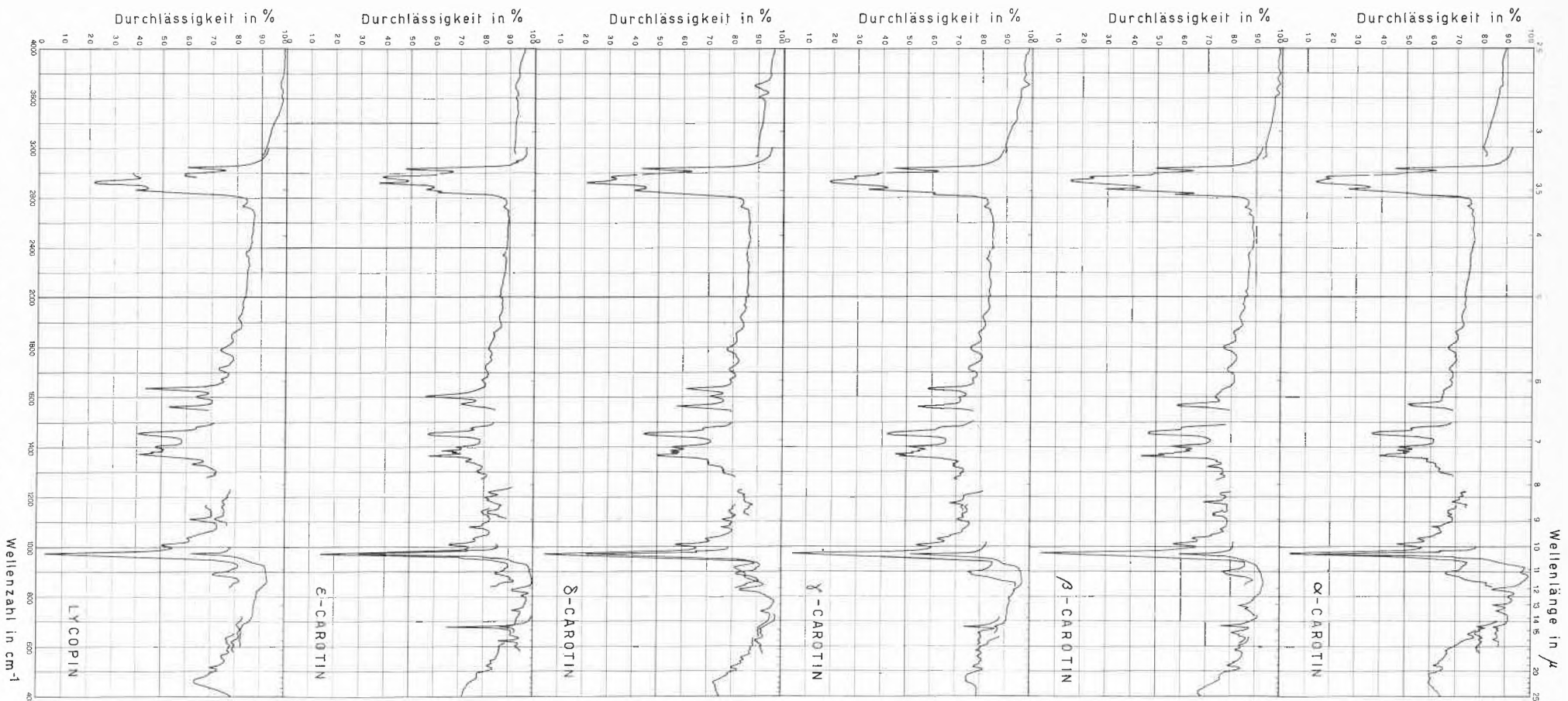


Abb. 6. Infrarotabsorptionsspektren der Carotine

Wie ein Vergleich der Spektren zeigt, sind vor allem die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Signale charakteristisch für die in den Verbindungen vorkommenden Struktureinheiten, z. B. für die α - und β -Cyclogeranylidenringe.

Betrachtet man zunächst nur die Spektren der symmetrischen Verbindungen β - und ε -Carotin und Lycopin, so ergibt sich die Zuordnung der CH_3 - und CH_2 -Signale zwanglos aus ihrer erwarteten Lage sowie durch Vergleich mit den umfangreichen Literaturdaten¹³. Auffallend ist die Tatsache, daß die geminalen Methylgruppen der β -Cyclogeranylidenringe eine einzige scharfe Bande bei etwa 62 Hz ergeben, während die Methylgruppen der α -Cyclogeranylidenringe (50 und 55 Hz) offenbar nicht äquivalent sind.

Eine plausible Erklärung hierfür wurde vorgeschlagen¹³. Beim β -Cyclogeranylidenring findet offenbar eine schnelle Umwandlung zwischen den beiden äquivalenten Konformationen des Cyclohexanringes statt, während beim α -Cyclogeranylidenring diejenige Konformation begünstigt wird, bei der die Seitenkette quasi äquatorial ist¹⁶.

Charakteristische Unterschiede beobachtet man auch bei den Methylsignalen der Seitenkette. Bei β -Carotin und Lycopin ergeben die vier Methylgruppen (19, 20, 19' und 20') nur ein einfaches Signal bei 118 Hz, während bei ε -Carotin statt dessen zwei Signale bei 118 und 115 Hz auftreten, da hier die Methylgruppen 19 und 19' näher am Ende der konjugierten Kette liegen.

Mit den für die symmetrischen Verbindungen gefundenen chemischen Verschiebungen lassen sich nun auch die CH_2 - und CH_3 -Signale der unsymmetrischen Verbindungen α -, γ - und δ -Carotin zuordnen, da sich die Spektren weitgehend additiv aus denjenigen der Molekülhälften aufbauen. So zeigt sich beispielsweise bei α -Carotin, daß die Signale der Methylgruppen 19, 20 und 20' wieder bei 118 Hz, dasjenige der Methylgruppe 19' deutlich getrennt bei 115 Hz liegen.

Analog liegen die Methylsignale von ε -Carotin innerhalb der Meßgenauigkeit bei gleicher chemischer Verschiebung wie in den Spektren der Molekülhälften (vgl. Lycopin und ε -Carotin).

Auch bei den CH_2 -Signalen gilt eine ähnliche Additivität sowohl hinsichtlich der Lage wie auch der Bandenform, wodurch eine eindeutige Identifizierung dieser Verbindungen anhand ihrer Protonenresonanzspektren ermöglicht wird.

Experimenteller Teil

Die Protonenresonanzspektren wurden auf einem Varian A-60-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 60 MHz in DCCl_3 aufgenommen.

¹⁶ Eine Verallgemeinerung dieser Regel auf beliebige β -Cyclogeranylidenderivate erscheint jedoch nicht möglich zu sein. So fanden wir beispielsweise für die geminalen Methylgruppen eines Vitamin-A-Derivates mit β -Cyclogeranylidenring ebenfalls zwei getrennte Signale (Aufspaltung 4 Hz).

3. Infrarot-Absorptionsspektren

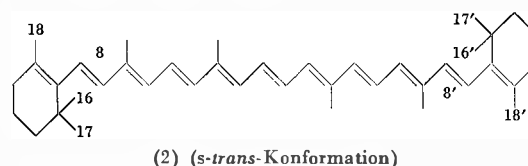
Abb. 6 zeigt die IR-Spektren der hier besprochenen Carotine. Wie von Kohlenwasserstoffen zu erwarten ist, sind diese Spektren relativ wenig intensiv. Die dominierende Bande bei etwa 970 cm^{-1} kommt von der «out-of-plane»-Schwingung der zwei H-Atome der *trans*-disubstituierten C=C-Doppelbindung. Die Spektren der Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen zeigen diese Bande bei 970 bis 972 cm^{-1} und die Spektren der Cyclohexan-Lösungen bei 965 bis 966 cm^{-1} .

Die Bandengruppe der Methyl-Deformationsschwingung bei 1360 bis 1400 cm^{-1} sieht viel komplizierter aus, wenn sie wie hier mit einem Gittergerät mit hoher Dispersion anstatt mit einem NaCl-Prismagerät aufgenommen wird¹⁷.

Die Spektren wurden, wenn die Löslichkeit es erlaubte, mit 1prozentigen und sonst mit gesättigten Lösungen in einer 1-mm-Kaliumbromid-Zelle aufgenommen (mit Kompensation). Die Spektren der Chloroform-Lösungen waren die brauchbarsten (gute Löslichkeit) und wurden mit wenig Lücken von 400 bis 4000 cm^{-1} verwendet. Bei 3020 bis 3140 cm^{-1} , 2380 bis 2450 cm^{-1} , 1150 bis 1210 cm^{-1} und 650 bis 730 cm^{-1} lieferten die Spektren der Tetrachlorkohlenstofflösungen zusätzliche Angaben, so auch die Spektren der Cyclohexanlösungen von 650 bis 1000 cm^{-1} . Die schlechte Löslichkeit im letztgenannten Lösungsmittel war aber ein Hindernis für gute Spektren. Die schwache Intensität der Bande bei 965 cm^{-1} erlaubt eine annähernde Schätzung der Löslichkeit der Carotine in Cyclohexan.

4. Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Bereich¹⁸

Die Absorptionsspektren der Carotine sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Deutlich sichtbar ist der ausgeprägte Abbau der Feinstruktur des Spektrums beim Vorliegen eines β -Cyclogeranyliden-Ringsystems (Abb. 7), bedingt durch sterische Hinderung des Wasserstoffatoms am C8 mit der Methylgruppe 18 in der *s-cis*-Form (Formeln der Tabelle 1) oder den geminalen Methylgruppen 16 und 17 der bislang bei Carotinen noch nicht nachgewiesenen *s-trans*-Konformation¹⁹.



¹⁷ K. LUNDE und L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1647.

¹⁸ Die Absorptionsspektren wurden mit einem Cary-Typ-14-Spektrophotometer in Petroläther (80 bis 105°C) aufgenommen.

¹⁹ Bislang wurde lediglich die Konformation des 15,15'-Dehydro- β -carotins und β -Carotins beschrieben. Die Röntgenstrukturanalyse bewies die *s-cis*-Verknüpfung der Ringe mit der Polyenkette (W. G. SLY, *Acta Cryst.* 8 [1955] 115; C. H. STAM und C. H. MACGILLAVRY, *ibid.* 16 [1963] 62; C. STERLING, *ibid.* 17 [1964] 1224).

Absorptionsspektren der Carotine

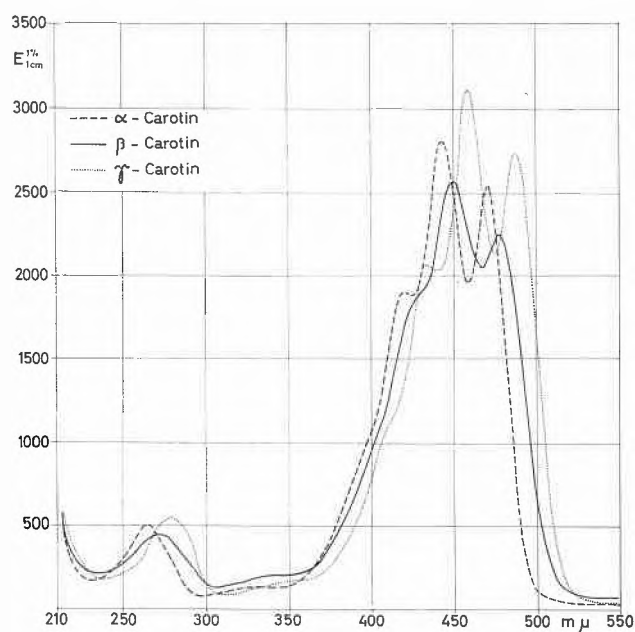


Abb. 7

Diese sterische Hinderung erklärt auch die geringe Rotverschiebung des Spektrums solcher Verbindungen gegenüber den entsprechenden Carotinen mit einem nicht in Konjugation befindlichen α -Cyclogeranylidin-Ring.

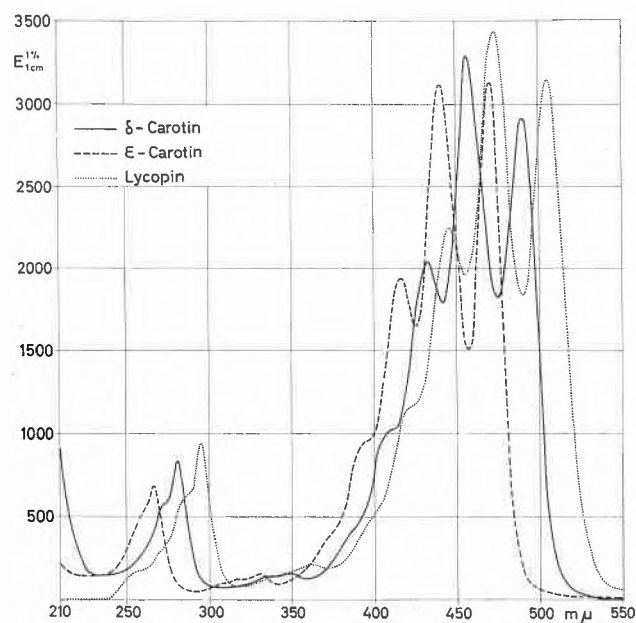


Abb. 8

5. Dünnschichtchromatographie

Verschiedene Systeme wurden für die Dünnschichtchromatographie dieser Verbindungen vorgeschlagen^{20, 21}. Von weiteren untersuchten Adsorbentien scheint besonders aktiviertes Magnesiumoxid²² günstig zu sein, auf welchem sich alle sechs Carotine vom Typ $C_{40}H_{56}$ mit Petroläther (90 bis 110°C)–Benzol (50 + 50) voneinander trennen lassen. Zur noch deutlicheren Auftrennung von ϵ -, α - und β -Carotin eignet sich das Fließmittelgemisch 90 + 10 und von δ - und γ -Carotin und Lycopin jenes mit 10 + 90 Volumenteilen Petroläther–Benzol²³ (vgl. Tabelle 2 und Abbildungen 9 bis 11). Bei Mengen von über 10 μ g neigen vor allem die langsamer wandernden Carotine zur Schweißbildung. Die Adsorptionsaffinität der Verbindungen nimmt in der Reihenfolge α -, β -, γ -Struktur zu. Die Flecken können von der noch Lösungsmittel-feuchten Platte abgeschabt, eluiert und durch Absorptionsmessung quantitativ bestimmt werden.

Tabelle 2. $R_f \times 100$ -Richtwerte der reinen all-*trans*-Carotine auf aktivierten Magnesiumoxidschichten²⁴

Struktur ²⁷ / Carotin	Fließmittel: Petroläther (90 bis 110°C)–Benzol		
	90 + 10	50 + 50	10 + 90
$\alpha + R + \alpha$ ϵ -Carotin	47	70	84
$\alpha + R + \beta$ α -Carotin	26	66	80
$\beta + R + \beta$ β -Carotin	11	49	74
$\alpha + R + \gamma$ δ -Carotin	0	20	55
$\beta + R + \gamma$ γ -Carotin	0	11	41
$\gamma + R + \gamma$ Lycopin	0	0–2	13

Die all-*trans*-Carotine wurden in Methylenchlorid gelöst, davon je 10 μ l (= 10 μ g) auf die aktivierte Magnesiumoxidplatte aufgetragen und sofort mit dem Fließmittelgemisch Petroläther–Benzol chromatographiert. Mit Ausnahme von β -Carotin (natürlich) handelt es sich um synthetische Verbindungen.

²⁰ E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962, S. 222.

²¹ K. RÄNDERATH, *Dünnschichtchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S. 4 und 150.

²² "Darlington" light magnesium oxide B.P. grade, The Chemical & Insulating Co. Ltd., Darlington Co., Durham (England). Vertretung in der Schweiz: R. Haeberlin & Co., Spielwiesenstraße 9, Zürich.

²³ H. R. BOLLIGER, A. KÖNIG und U. SCHWIETER, *Chimia* 18 (1964) 136.

²⁴ Herstellung der Schichten²⁵ und Technik: 10 g Magnesiumoxid²² und 100 ml dest. Wasser während 2 min intensiv mischen; Streichgeräteeinstellung 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 KS²⁶, Steighöhe 10 cm, Laufzeit etwa 60 min).

²⁵ Ref. 20, S. 7.

²⁶ Ref. 20, S. 19.

²⁷ Diese Darstellung versucht den Einfluß der Endgruppen zu verdeutlichen, wobei unter α die α -Cyclogeranylidin-, β die β -Cyclogeranylidin- und unter γ die Geranylidin-Endgruppe zu verstehen ist und R die konjugierte Kette bedeutet.

Dünnschicht-Chromatogramme der Carotine $C_{40}H_{56}$

Abb. 9. Fließmittelgemisch 90 + 10

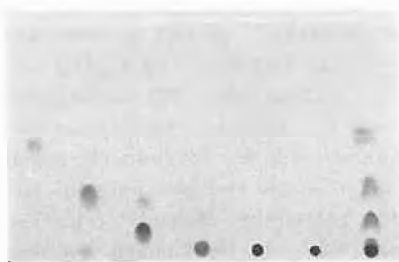


Abb. 10. Fließmittelgemisch 50 + 50

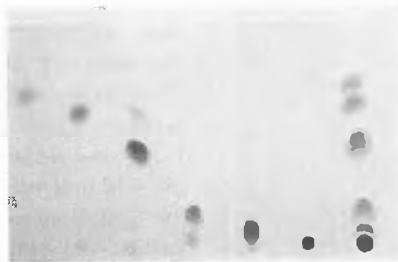
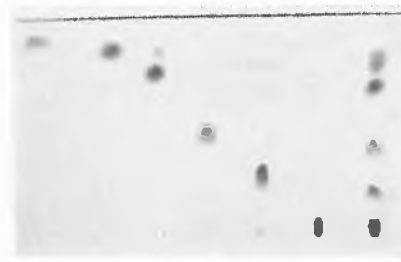


Abb. 11. Fließmittelgemisch 10 + 90



Aufgetragene Substanzen: 1 = ϵ -Carotin
 2 = α -Carotin
 3 = β -Carotin
 4 = δ -Carotin
 5 = γ -Carotin
 6 = Lycopin

Summary

The physical properties of the naturally occurring $C_{40}H_{56}$ carotenes are discussed.

The mass spectra of these compounds show cracking patterns which are partially initiated by the structural differences of the end groups.

The infra red spectra of all carotenes are very similar. The electronic absorption spectra and the proton magnetic resonance spectra show, however, characteristic differences, which allow the identification of the individual compounds.

A procedure for the separation of the carotenes by thin layer chromatography is also described.

Berechnung der Absorptionsspektren von all-trans-Polyenen mittels eines «Molecules in Molecules»-Modelles

Von J. H. MERZ, P. A. STRAUB und E. HEILBRONNER

Laboratorium für organische Chemie
 Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

MO-Modelle für das π -Elektronensystem eines Polyens mit N Doppelbindungen gehen von einer Näherung aus, in der eine vollkommen gleichmäßige Konjugation zwischen zwei beliebigen, benachbarten $2p_z$ -AO's Φ_μ der Kette angenommen wird. Diese Modelle führen bekanntlich zum Resultat, daß $\lambda_{max}(N)$ des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im wesentlichen linear mit N wächst, während man experimentell für den Bereich ($N \leq 6$) eine ungefähre Proportionalität zwischen $\lambda_{max}(N)$ und $\sqrt{N}$ findet¹. Außerdem liefert ein solches Modell für $N = \infty$ den Wert $\lambda_{max}(\infty) = \infty$, im Gegensatz zur Beobachtung, die auf einen endlichen Grenzwert für $\lambda_{max}(\infty)$ hindeutet.

Man hatte bald erkannt, daß diese Unzulänglichkeiten dadurch behoben werden können, daß man im Modell eine Folge von abwechselnd kurzen und langen Bindungen postuliert, die auch für große N -Werte und sogar

für $N = \infty$ erhalten bleibt². Dies schien zunächst eine *ad-hoc*-Hypothese zu sein, da ja die einfache HÜCKEL'sche Theorie³ und die ihr äquivalente Elektronengas-Theorie⁴ erwarten lassen, daß eine solche Alternanz in den Bindungslängen mit zunehmender Doppelbindungszahl N verschwindet, indem sich die Bindungsordnungen $P_{\mu, \mu+1}$ zwischen benachbarten AO's Φ_μ und $\Phi_{\mu+1}$ mit wachsendem N ausgleichen.

Der Beweis dafür, daß es sich bei dieser Schlußfolgerung um ein Artefakt der Theorie handelt, das auf die Vernachlässigung der Elastizität des σ -Skeletts zurückzuführen ist, wurde erstmals von LABHART⁵ in einer grundlegenden Arbeit geliefert und dann später von OOSHIKA sowie von LONGUET-HIGGINS und SALEM ausgebaut⁶. Entsprechend diesen Arbeiten bleibt die Alternanz der Bindungslängen in Polyenen auch für $N = \infty$ erhalten. Demzufolge sollten Modelle, die von der An-

nahme nur locker gekoppelter Doppelbindungen bzw. von Doppelbindungen, die im Grundzustand der Molekel streng lokalisiert sind, bessere erste Näherungen liefern als solche, die einer Überbetonung der Delokalisation der π -Elektronen entsprechen.

Solche Modelle sind bereits wiederholt mit gutem Erfolg verwendet worden, wie z. B. das «klassische» Oszilatormodell von KUHN⁷ und das quantenmechanische, vom mathematischen Standpunkt aus analoge Modell von SIMPSON⁸. Beide erlauben die beobachteten Daten befriedigend zu erklären, vor allem, was den längstwelligen Übergang betrifft.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Mehrelektronenmodell verwendet, welches ebenfalls von der Annahme ausgeht, daß die einzelnen Doppelbindungen des Polyensystems im Grundzustand nicht oder nur unwesentlich in Wechselwirkung stehen⁹. Dieser Modelltyp, der von LONGUET-HIGGINS und MURRELL¹⁰ vorgeschlagen wurde, kann, seinem Aufbau entsprechend, in Analogie zum bekannten «Atoms in Molecules»-Verfahren¹¹ als «Molecules in Molecules»-Methode bezeichnet werden.

Er wurde bereits von POPLÉ und WALMSLEY für Polyene verwendet¹². Diese Arbeit unterscheidet sich aber sowohl in der Zielsetzung als auch im methodischen Vorgehen von den hier beschriebenen Untersuchungen.

Das experimentelle Material

Die experimentellen Daten stammen aus der Literatur. Soweit als möglich wurde auf Arbeiten Bezug genommen, in denen neben den numerischen Werten der charakteristischen Größen $\lambda_{\max}$ und $\epsilon_{\max}$ der einzelnen Banden auch die Absorptionskurven angegeben worden sind. Das Schema einer solchen Kurve und die hier verwendete Bezeichnung der einzelnen Banden nach PLATT¹³ ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Beim Versuch, aus den verschiedenen Veröffentlichungen einheitliche Angaben über die Abhängigkeit der

Wellenlängen $\lambda_{\max}(N)$ einander zugeordneter Absorptionsbanden von der Anzahl N konjugierter Doppelbindungen zu gewinnen, stößt man auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die nachstehend im einzelnen besprochen werden sollen.

1. *Beurteilung der Einheitlichkeit der Verbindungen.* Die Einheitlichkeit von Polyenpräparaten wird vor allem durch zwei Faktoren deutlich beeinträchtigt:

a) Die große Reaktionsfähigkeit der höheren Polyenverbindungen, speziell ihre leichte Oxydierbarkeit, erschwert nicht nur die Reindarstellung, sondern auch die Aufnahme von Absorptionsspektren, die anhand von hochverdünnten Lösungen ausgeführt werden muß, da die ϵ -Werte der längstwelligen Absorptionsbande sich in der Gegend von $\epsilon \approx 10^5$ bewegen. Kleinste Mengen Sauerstoff oder anderer Oxydantien können deshalb zu stark verfälschten Messungen Anlaß geben. Vor allem die unsubstituierten oder nur α, ω -dimethylsubstituierten Polyene sind in dieser Hinsicht besonders anfällig, so daß ältere Zusammenstellungen spektraler Daten solcher Verbindungen nur mit Vorsicht zu gebrauchen sind¹⁴. Arbeiten aus neuerer Zeit sind in Anbetracht der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen wesentlich zuverlässiger^{15, 16, 17}. Trotzdem berichten z. B. SONDHEIMER, BEN-EPHRAIM und WOLOVSKY¹⁷, daß sich die Farbe der von ihnen synthetisierten, unsubstituierten Polyene während des Einwägens etwas veränderte. Die α, ω -Dimethylpolyene, über die vor allem NAYLER und WHITING¹⁶ sowie BOHLMANN¹⁵ berichtet haben, wurden vorzugsweise in Lösung gehandhabt. Die letztgenannten Verbindungen scheinen auch etwas stabiler und weniger oxydationsempfindlich zu sein als die unsubstituierten Polyene.

b) Alle Polyenverbindungen neigen zur photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung^{18, 19}, die somit auch bei ursprünglich völlig reinen all-*trans*-Kohlenwasserstoffen während der Aufnahme der Spektren eintreten kann. Auf Grund der Literaturangaben ist es außerordentlich schwierig, zu entscheiden, ob und in welchen Mengen die untersuchten Proben Spuren der isomeren *cis*-Verbindungen enthalten. Wie von ZECHMEISTER und POLGAR²⁰ gezeigt werden konnte, manifestiert sich die Isomerisierung nach *cis* im verstärkten Auftreten der C-Bande (${}^1A \rightarrow {}^1C$) («*cis*-peak»), die zwar für eine völlig starre all-*trans*-Verbindung der Symmetrie C_{2h} verboten wäre, aber infolge vibrationsbedingter oder sterischer Abweichungen von der höchstsymmetrischen Anordnung der Atome auch in den all-*trans*-Verbindungen noch erkannt werden kann. Ein eindeutiger Schluß auf das Ausmaß der Isomerisierung kann demzufolge nur bei Kenntnis des Spektrums sowohl der reinen *trans*- als auch der reinen *cis*-Verbindung gezogen werden. Abgesehen davon liegt der «*cis*-peak» für die uns am meisten interessierenden, unsubstituierten oder nur disubstituierten Polyene entweder im fernen UV oder in einem Bereich, der von den meisten Autoren nicht untersucht wurde.

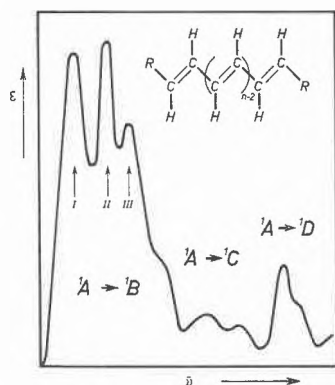


Abb. 1. Schema des Absorptionsspektrums eines Polyens

Übergang	${}^1A \rightarrow {}^1B$	:	B-Bande
	${}^1A \rightarrow {}^1C$	:	C-Bande (« <i>cis</i> -peak»)
	${}^1A \rightarrow {}^1D$	:	D-Bande

Bezüglich der Punkte a) und b) ist man natürlich ausschließlich auf die Angaben der betreffenden Experimentatoren angewiesen. Es wurde versucht, die von den verschiedenen Arbeitsgruppen erhaltenen Werte auf eine vergleichbare Basis zu bringen und so gegeneinander zu kontrollieren. Alle diese Daten sind in den Tabellen I bis VI zusammengestellt.

Tabelle I. Lage der unsubstituierten Polyene $H(CH=CH)_N H$

Lösungsmittel: Hexan, Cyclohexan oder Isooctan (λ in $m\mu$, E in eV)

N	Ref.	Maximum I		Maximum II		Maximum III	
		λ	E	λ	E	λ	E
2	23	217	5,72				
3	23	268	4,62	257	4,82	248	5,00
4	23	304	4,07	290	4,27	278	4,46
5	24	334	3,71	318	3,90	304	4,08
6	17	364	3,41	344	3,60	328	3,78
7	24	390	3,18	368	3,37	350	3,54
8	17	410	3,02	386	3,21	367	3,38
10	17	447	2,77	420	2,95	397	3,12

Tabelle II. Lage der B-Bande der α - ω -Dimethylpolyene $CH_3(CH=CH)_N CH_3$

Lösungsmittel: Chloroform (λ in $m\mu$, E in eV)

Die Werte $\lambda_K = \lambda - 8 m\mu$ und $E_K = \frac{hc}{\lambda_K}$ entsprechen der Korrektur auf unsubstituierte Polyene $H(CH=CH)_N H$ (vgl. OROSHNIK, KAR-MOS und MEBANE, Ref. 25)

N	Ref.	Maximum I		λ_K	E_K	Maximum II		λ_K	E_K
		λ	E			λ	E		
3	16	279	4,44	271	4,57	267	4,64	259	3,79
4	16	316,5	3,92	308,5	4,02	300	4,14	292	4,25
5	16	349,5	3,54	341,5	3,63	332	3,74	324	3,83
6	16	377	3,29	369	3,36	360	3,45	352	3,53
7	16	401	3,09	393	3,15	382	3,25	374	3,32
8	16	411	3,02	403	3,07	387	3,21	379	3,27
9	16	420	2,95	412	3,01	401	3,09	393	3,16
10	16	425	2,92	417	2,98	404	3,07	396	3,13
12	16	431	2,88	423	2,93	412	3,01	404	3,07

Tabelle III. Lage der B-Bande der α - ω -Dimethylpolyene $CH_3(CH=CH)_N CH_3$

(λ in $m\mu$, E in eV)

N	Ref.	Maximum I		Maximum II		Maximum III	
		λ	E	λ	E	λ	E
2	15 a	226	5,49				
3	16 b	274,5	4,52	265	4,68	255	4,84
4	16 b	310	4,00	296	4,18	283	4,38
5	16 b	341	3,74	326	4,81	311	3,99
8	27 d	420	2,95	395,5	3,13	375	3,31
9	27 d	440,5	2,81	412,5	3,01	391	3,17
10	27 e	476	2,61	444,5	3,79	420,5	3,95

a	Lösungsmittel:	Methanol
b	"	Hexan
d	"	Äther
e	"	Benzol

2. *Einfluß des Lösungsmittels.* Die Absorptionsspektren der Polyenverbindungen sind in beschränktem Maße vom Lösungsmittel abhängig. In Abb. 2 sind beispielsweise die Verschiebungen $\Delta\lambda(N)$ (N = Zahl der Doppelbindungen), welche das längstwellige Maximum der B-Bande von Carotinoiden und von fünf α , ω -Dimethylpolyenen beim Ersatz des apolaren Lösungsmittels Petroläther (Hexan) durch Chloroform erleidet, in Funktion von N aufgetragen. (Die Daten entstammen der Tabelle IV.) Die sich ergebende Regressionsgleichung lautet:

$$\Delta\lambda(N) = (-0,09 + 1,28 N) m\mu.$$

Die Standardabweichung eines Einzelwertes (17 Freiheitsgrade) beträgt $2,4 m\mu$, die Vertrauensgrenzen für die Steigung der Geraden bei 95% Sicherheit $1,28 \pm 0,28 m\mu$. Die Gerade geht nicht signifikant am Nullpunkt vorbei, so daß für alle praktischen Zwecke $\Delta\lambda(N)$ für den Ersatz von Petroläther durch Chloroform direkt N proportional ist:

$$(1) \quad \Delta\lambda(N) = 1,3 N m\mu.$$

Diese Relation wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die in Petroläther bestimmten Bandenlagen von Carotinoiden (insbesondere was die Lage des «cis-peaks» betrifft) auf Chloroformlösungen umzurechnen (siehe Tabellen V und VI).

3. *Einfluß der Methyl- bzw. Alkylsubstituenten.* Die genaue Schätzung des Einflusses, den Methylsubstituenten auf die Lage der einzelnen Banden ausüben, wird vor allem dadurch erschwert, daß kaum Spektren von solchen unsubstituierten Polyenen vorliegen, von denen auch alkylsubstituierte Vertreter im gleichen Lösungsmittel untersucht worden sind. Immerhin beobachtet man bei den hochsubstituierten Carotinoiden eine deutliche Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande gegenüber ihrer Lage in nicht oder nur disubstituierten Polyenen gleicher Doppelbindungszahl.

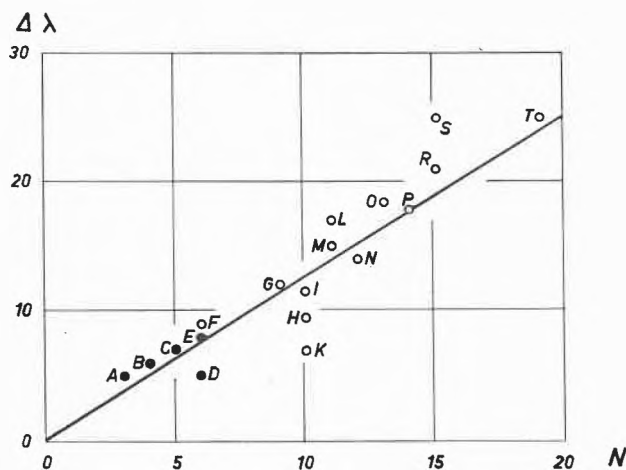


Abb. 2. Der Einfluß des Lösungsmittelwechsels (Petroläther, Chloroform) auf die Lage der B-Bande von Carotinoiden (offene Kreise) und α , ω -Dimethylpolyenen (volle Kreise). Die Buchstaben beziehen sich auf die Tabelle IV

Tabelle IV. Lage der B-Bande von Carotinoiden

Alle Angaben beziehen sich auf das Maximum 1 der B-Bande (λ in $m\mu$, E in eV). $\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$ ist die durch den Lösungsmittelwechsel bedingte Verschiebung in der Bandenlage. [Für $N = 3$ bis 6 wurden als Referenz die Spektren der Polyene (Tabellen II und III) verwendet.] Die Bezeichnungen: Verbindungen XVII, VIII, XIII, XV, XVI beziehen sich auf die Veröffentlichung von OROSHNIK, KARMAK und MEBANE²⁶

N	Verbindung	f)	Ref.	Maximum 1 λ	E	λ'	$\Delta\lambda$
3	Octatrien (Polyen)	A	15, 16	279	...	274 ^b	5
	Verbindung XVII (Carotinoid)		25	299 ^a	4,15	294 ^b	...
	Decatetraen (Polyen)	B	16	316	...	310 ^c	6
4	Verbindung VIII (Carotinoid)	C	25	336 ^a	3,69	330 ^b	...
	Dodecapentaen (Polyen)		15, 16	350	...	343 ^b	7
5	Verbindung XIII (Carotinoid)	D, E	25	374 ^a	3,31	367 ^b	...
	Tetradecahexaen (Polyen)		16, 26	380/360 ^d	...	376 ^c	4
						352 ^{c, d}	8
6	Verbindung XV	F	25				
	Anhydro-Vitamin A (Carotinoid)		29, 30	398	3,12	389 ^c	9
7	Verbindung XVI (Carotinoid)	G	25	425 ^a	2,92	415 ^c	...
9	5,6-Dihydro- α -Carotin		31 a, 32	482,5	2,57	470,5 ^c	12,0
10	α -Carotin	H	31 b, 20	485	2,56	478 ^c	7
	Xanthophyll	I	31 c	487	2,55	477,5 ^c	9,5
	5,6-Dihydro- β -Carotin	K	31 d, 32	489	2,54	477,5 ^c	11,5
	β -Carotin	L	31 e, 20	497	2,49	482 ^c	15
11	Lycopin	M	33, 20	517	2,40	500 ^c	17
12	Dehydro- β -Carotin	N	31 f, 34	518	2,39	504 ^c	14
	Bis-dehydro- β -Carotin		34	540	2,30	522 ^c	...
13	Decapreno- ϵ_1 -Carotin	O	35	546,5	2,27	528 ^c	18,5
14	Anhydroescholtzanthin	P	34, 36	549	2,26	531 ^c	18
	Decapreno- β -Carotin	R	37	557	2,23	536 ^c	21
15	Dehydro-Lycopin	S	38	567	2,19	542 ^c	25
19	Dodecapreno- β -Carotin	T	39	[594 ^e	208]	571-575 ^c	[26]

a) Mittels der Regression 1) auf Chloroform umgerechnet.

b) Lösungsmittel: Äthanol + Methanol.

c) Lösungsmittel: Hexan, Petroläther.

d) Zweites Maximum der B-Bande.

e) Lösungsmittel: Benzol.

f) Numerierung der Punkte in Abb. 2.

Tabelle V. Lage der C-Bande (*cis-peak*) der Carotinoide

(λ in $m\mu$, E in eV). $\Delta\lambda$ = Korrektur auf Lösungsmittel Chloroform, entsprechend der Regressionsformel (1)
 $\lambda = \lambda' + \Delta\lambda$: Erwartungswert für die Bandenlage

N	Verbindung	Ref.	Maximum 1 λ'	$\Delta\lambda$	λ	E
4	Decatetraen (Polyen)	16	212	+ 6	218	5,69
	Verbindung VIII (Carotinoid)	25	227 ^b	+ 6	233	5,32
	Dodecapentaen (Polyen)	16	235 ^a	+ 7	242	5,12
5	Verbindung XIII (Carotinoid)	25	254	+ 7	261	4,75
	Vitamin A (Carotinoid)	40, 41	258 ^{a, b}	+ 7	265	4,68
9	5,6-Dihydro- α -Carotin	32	328 ^a	+ 12	340	3,65
	5,6-Dihydro- α -Carotin		316 ^a	+ 12	328	3,78 ^d
	«All-trans»- α -Carotin	20	330 ^a	+ 14	344	3,60
10	5,6-Dihydro- β -Carotin	32	335 ^a	+ 14	349	3,55
	«All-trans»- β -Carotin	20	348 ^a	+ 15	363	3,42
11	Lycopin	20	361 ^a	+ 15	376	3,30
12	Dehydro- β -Carotin	34	380 ^a	+ 17	397	3,12
13	Decapreno- ϵ_1 -Carotin	35	386 ^a	+ 18	404	3,07
14	Anhydroescholtzanthin	34	402 ^a	+ 19	421	2,94
15	Decapreno- β -Carotin	37	403 ^a	+ 21	424	2,92
19	Dodecapreno- β -Carotin	39	420 ^c	+ 26	446	2,78

a) Lösungsmittel: Hexan oder Petroläther.

b) Lösungsmittel: Äthanol.

c) Lösungsmittel: Cyclohexan.

d) Zweites Maximum der C-Bande.

Tabelle VI. Lage der D-Bande von Carotinoiden

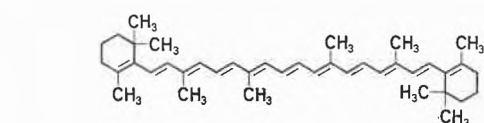
(λ in $m\mu$, E in eV). $\Delta\lambda$ = Korrektur auf Lösungsmittel Chloroform, entsprechend der Regressionsformel (1). $\lambda = \lambda' + \Delta\lambda$: Erwartungswert für die Bandenlage. Die angegebenen Werte entsprechen dem Intervall zwischen dem ersten und letzten Maximum der D-Bande. λ' gemessen anhand von Lösungen in Petroläther oder Hexan

N	Verbindung	Ref.	λ'	$\Delta\lambda$	λ	E
9	5,6-Dihydro- α -Carotin	32	265–255	+ 12	277–267	4,48–4,64
	« All-trans »- α -Carotin	20	268–270	+ 14	284–282	4,36–4,40
10	5,6-Dihydro- β -Carotin	32	268–270	+ 14	284–282	4,36–4,40
	« All-trans »- β -Carotin	20	286–274	+ 15	301–289	4,12–4,30
11	Lycopin	20	280–275	+ 15	295–290	4,20–4,30
12	Dehydro- β -Carotin	34	308–268	+ 15	323–283	3,84–4,38
13	Decapreno- ϵ_1 -Carotin	35	335–307	+ 17	352–324	3,52–3,84
14	Anhydroescholtzanthin	34	354–307	+ 18	372–328	3,33–3,78
15	Decapreno- β -Carotin	37	335–321	+ 19	354–340	3,50–3,64
19	Dodecapreno- β -Carotin	39	363–334	+ 24	387–358	3,20–3,46

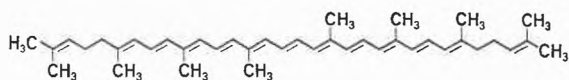
Auf Grund der in den Tabellen I und II aufgeführten Werte kann eine bathochrome Verschiebung der B-Bande von etwa 8 $m\mu$ festgestellt werden, die als eine Folge der Methylsubstitution in den α - und ω -Stellungen zu bewerten ist. Diese Verschiebung entspricht ungefähr den Erwartungen, die man aus den bekannten WOODWARD-Regeln²⁵ ableiten würde. Die großen Schwankungen der für bestimmte N beobachteten Verschiebungen erlauben nicht, bindende Aussagen über die Abhängigkeit der Verschiebung von N zu machen. Es scheint, als ob der Einfluß der Methylgruppen auf die Bandenlage mit zunehmendem N abnimmt, da ja die Energie der Anregung $\lambda_{\max}^{-1}(N)$ proportional ist und somit ein konstanter Verschiebungswert in $m\mu$ einer abnehmenden Störungsenergie entspricht.

4. Assoziationerscheinungen. Über Assoziationerscheinungen bei Polyenen und Carotinoiden ist in der Literatur nichts bekannt.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz wurde unseres Wissens nie auf seine Gültigkeit geprüft, wenn man von einer vereinzelt Untersuchung über Vitamin A absieht²⁹. Im Anhang zu dieser Arbeit wird die Abhängigkeit des Spektrums von der Konzentration für die beiden isomeren Carotinoid-Kohlenwasserstoffe β -Carotin (I) und Lycopin (II) ($C_{40}H_{56}$, $N=11$), allerdings nur in einem relativ engen Konzentrationsintervall, untersucht.



I



II

Im Bereich $c = 10^{-7}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ m ist für I und II die optische Dichte der Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen proportional. Die Lage der B-Bande der beiden Verbindungen hängt im Intervall $c = 10^{-7}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ m gerade noch signifikant von c ab, indem sie sich mit zunehmender Konzentration um wenige $m\mu$ nach längeren Wellenlängen verschiebt.

Thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmungen in Methylenchlorid⁴² zeigen, daß auch bei wesentlich höheren Konzentrationen ($c \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$ m) I nicht und II nur teilweise assoziiert vorliegt, so daß die erwähnten spektrophotometrischen Messungen dahingehend interpretiert werden dürfen, daß für stark alkylsubstituierte Polyene, wie sie die Carotinoide darstellen, bei den spektroskopisch interessanten Konzentrationen kaum Dimerisation oder Zusammenlagerung zu höheren Einheiten auftritt.

Es ist bemerkenswert, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Lage $\lambda(N)$ des Maximums B der unsubstituierten Polyene in Funktion von N darstellt, die analoge Kurve der α,ω -Dimethylpolyene im Bereich $N=8$ bis 10 schneidet. Dieses unverständliche Verhalten könnte durch eine ausgeprägtere Assoziation der unsubstituierten Verbindungen hoher Doppelbindungszahl N , die eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption zur Folge hätte, hervorgerufen werden. Eine solche Verschiebung nach längeren Wellenlängen wäre, auf Grund der Theorie, für die Wechselwirkung zwischen zwei lokalangeregten Zuständen mit hohem Übergangsmoment, wie sie bei den Polyenen auftreten, unter bestimmten Annahmen über die Art der Zusammenlagerung, zu erwarten.

5. Lokalisierung des $0 \rightarrow 0$ -Überganges. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, innerhalb der einzelnen Banden die Lage des $0 \rightarrow 0$ - oder des vertikalen Überganges eindeutig zu lokalisieren. In Analogie zu den Untersuchungen von LOEB, BROWN und WALD⁴³, die sich auf

β -Carotin im Temperaturintervall von etwa 20 bis -195° beziehen, nehmen wir in der Folge die Lage des Maximums I der B-Bande der Polyene als charakteristisch an. Dies ist im Gegensatz zu anderen Arbeiten^{2, 7, 8}, in denen die Lage des zweiten, intensiveren Maximums mit dem interessierenden Übergang identifiziert wird. Da der Abstand zwischen den Maxima innerhalb der längstwelligen Bande unabhängig von N ziemlich konstant 1450 bis 1500 cm^{-1} ²⁷ beträgt, wirkt sich eine solche Konvention nur in einem konstanten Beitrag zur betreffenden Energie aus.

Die Daten der Tabellen I bis VI sind unter weitgehender Berücksichtigung der obengenannten Punkte zusammengestellt worden, wobei wir uns aus erwähnten Gründen auf die folgenden Maxima stützen: 1. B-Bande ($^1A \rightarrow ^1B$): Maximum I; 2. C-Bande ($^1A \rightarrow ^1C$): 1. und 2. Maximum; 3. D-Bande ($^1A \rightarrow ^1D$): 1. Maximum und Schulter (vgl. Abb.1).

Das «Molecules in Molecules»-Modell¹⁰

Wir betrachten die all-*trans*-Polyenmolekel als aus N , im Grundzustand Γ_0 nicht miteinander in Wechselwirkung stehenden Doppelbindungen (Laufzahl $n=1, 2, 3, \dots, N$) aufgebaut, deren HMO's wie folgt festgelegt sind:

$$\begin{aligned}\Psi_{n,1} &= 2^{-1/2}(\Phi_{n,1} + \Phi_{n,2}), \\ \Psi_{n,-1} &= 2^{-1/2}(\Phi_{n,1} - \Phi_{n,2}).\end{aligned}$$

Im Grundzustand Γ_0 sind alle MO's $\Psi_{n,1}$ ($n=1, 2, \dots, N$) mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt:

$$\Gamma_0 = \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \Psi_{2,1} \bar{\Psi}_{2,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\|.$$

Bezüglich Γ_0 lassen sich nun eine Reihe «reiner» angeregter Zustände definieren, die entweder als lokal angeregte Zustände (A) oder als Ladungstransferzustände (T) bezeichnet werden.

A -Zustände. $A_n = \Psi_{n,1}^{-1} \Psi_{n,-1}$ bezeichnet jenen Zustand, in dem sämtliche N Doppelbindungen mit Ausnahme derjenigen der Laufzahl n im Grundzustand vorliegen. In der letztgenannten Doppelbindung ist ein Elektron von $\Psi_{n,1}$ nach $\Psi_{n,-1}$ promoviert worden:

$$A_n = 2^{-1/2} \{ \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n,1} \bar{\Psi}_{n,-1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| + \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n,-1} \bar{\Psi}_{n,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| \}.$$

T -Zustände. Bezüglich der Doppelbindung n können vier Transferzustände definiert werden, in denen diese Bindung entweder als Donator oder als Akzeptor auftritt:

$$\begin{aligned}\text{Bindung } n \text{ als Donator: } T_{n,+1}^{n+1} &= \Psi_{n,1}^{-1} \Psi_{n+1,-1}, \\ T_{n,-1}^{n-1} &= \Psi_{n,1}^{-1} \Psi_{n-1,-1}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Bindung } n \text{ als Akzeptor: } T_{n+1}^{n+1} &= \Psi_{n+1,1}^{-1} \Psi_{n,-1}, \\ T_{n-1}^{n-1} &= \Psi_{n-1,1}^{-1} \Psi_{n,-1}.\end{aligned}$$

Das Symbol $T_{n,+1}^{n+1}$ (und analog $T_{n,-1}^{n-1}$, T_{n+1}^{n+1} , T_{n-1}^{n-1}) hat nachstehende Bedeutung:

$$T_{n,+1}^{n+1} = 2^{-1/2} \{ \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n,1} \bar{\Psi}_{n+1,-1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| + \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n+1,-1} \bar{\Psi}_{n,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| \}$$

Transferzustände, bei denen das transferierte Elektron eine oder mehrere Bindungen überspringt (z.B. Transfer von n nach $n \pm 2$), bleiben in der vorliegenden Arbeit unberücksichtigt (vgl. aber Ref. 12).

Auf diese Art werden zur Beschreibung eines Polyens von N Doppelbindungen, N A -Zustände und $2(N-1)$ T -Zustände herangezogen, die in der nachstehenden Linearkombination zusammengefaßt sind:

$$(2) \quad \chi' = \sum_{n=1}^N l_n A_n + \sum_{n=1}^{N-1} t_n' T_{n,+1}^{n+1} + \sum_{n=2}^N t_n' T_{n-1}^{n-1}.$$

Die Energien der reinen lokal angeregten Zustände A_n und der reinen Transferzustände $T_{n,\pm 1}^{n\pm 1}$ sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}E(A_n) &= \langle A_n | \mathbf{H} | A_n \rangle = E_A, \\ E(T_{n,\pm 1}^{n\pm 1}) &= \langle T_{n,\pm 1}^{n\pm 1} | \mathbf{H} | T_{n,\pm 1}^{n\pm 1} \rangle = E_T.\end{aligned}$$

E_A und E_T sind konstante Energiewerte, die nicht vom Index n der Zustände A_n und $T_{n,\pm 1}^{n\pm 1}$ abhängen.

Die Wechselwirkung zwischen den reinen lokal angeregten und den reinen Transferzuständen betragen:

$$\begin{aligned}\langle A_n | \mathbf{H} | A_{n \pm 1} \rangle &= \Gamma, \\ \langle A_n | \mathbf{H} | T_{n,+1}^{n+1} \rangle &= -\beta/2 = \langle A_n | \mathbf{H} | T_{n+1}^{n+1} \rangle, \\ \langle A_n | \mathbf{H} | T_{n-1}^{n-1} \rangle &= -\beta/2 = \langle A_n | \mathbf{H} | T_{n-1}^{n-1} \rangle.\end{aligned}$$

Übersetzt man die so durch den Ansatz (2) bezüglich des Hamilton-Operators $\mathbf{H}$ definierte Matrix in einen Graph, so erhält man zunächst den in Abb.3a dargestellten Zusammenhang zwischen den reinen A - und T -Zuständen. Die punktierten Linien der Abb.3a bedeuten die Kreuzterme vom Betrag $-\beta/2$, die gestrichelten Linien die Kreuzterme Γ .

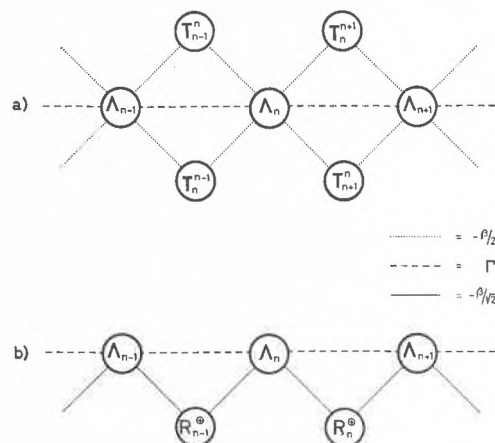


Abb. 3. Schema der Koppelungen zwischen den Zuständen einer Polyenkette

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in der Linearkombination (1) und somit im Graph a der Abb. 3 der Grundzustand Γ_0 nicht berücksichtigt wurde. Dafür kann folgende Begründung gegeben werden: Wird Γ_0 in den Ansatz (1) mit einbezogen, so erhält man einen hypsochromen Beitrag zu den Übergangsenergien. Andererseits würde die Berücksichtigung von reinen, doppelt angeregten Zuständen eine bathochrome Komponente liefern. Durch eine Berücksichtigung der doppelt angeregten Zustände wird also die Vergrößerung der Übergangsenergien, die man bei alleiniger Einbeziehung von Γ_0 zu erwarten hätte, weitgehend aufgehoben. Da nun in unserer Rechnung die doppelt angeregten Zustände nicht in der Linearkombination auftreten, muß folgerichtig auch Γ_0 vernachlässigt werden, wenn sich das Interesse einzig auf die niedrigliegenden, elektronisch angeregten Zustände beschränkt.

Wie aus dem Graph der Abb. 3a abgelesen werden kann, läßt sich eine erste Reduktion des $3N-2$ -dimensionalen Problems durch den folgenden Ansatz erzielen:

$$R_n^\ominus = 2^{-1/2} (T_{n+1}^n - T_n^{n+1}),$$

$$R_n^\oplus = 2^{-1/2} (T_{n+1}^n + T_n^{n+1}),$$

wodurch neben $N-1$ entarteten Zuständen $R_n^\ominus$ ($n=1, 2, \dots, N-1$) der Energie E_T , noch $2N-1$ Zustände verbleiben, die entsprechend dem Graph b der Abb. 3 miteinander gekoppelt sind.

Da in den reinen Zuständen $R_n^\ominus$ und $R_n^\oplus$ ein Elektron von Ψ_{n+1} nach $\Psi_{n+1,-1}$ und simultan eines von $\Psi_{n+1,1}$ nach $\Psi_{n,-1}$ transferiert wurde, heben sich die beiden entgegengesetzten Ladungstransfers auf. Die Zustände $R_n^\ominus$ und $R_n^\oplus$ sind dipolfrei und werden demzufolge als Ladungsresonanzzustände bezeichnet.

Die uns interessierenden Zustände des Polyensystems, die alle energetisch tiefer als die $R_n^\ominus$ -Zustände liegen, ergeben sich aus dem reduzierten Ansatz (2):

$$\chi = \sum_{n=1}^N l_n A_n + \sum_{n=1}^{N-1} r_n R_n^\oplus.$$

Die in Abb. 3b ausgezogenen «Bindungen» zwischen den Zuständen A_n und $R_n^\oplus$ bedeuten Matrixelemente vom Betrag $-\beta/\sqrt{2}$.

Die exakten Eigenwerte E_j der dem Graph b der Abb. 3 entsprechenden Matrix und ihre zugehörigen Linearkombinationen lassen sich nicht in geschlossener Form angeben. Hingegen läßt sich leicht zeigen, daß genäherte Eigenwerte E_j^0 , die sich von E_j nur um minime Beträge unterscheiden ($N=5$ um etwa 0,1 eV, $N > 10$ um weniger als 0,01 eV), für vorgegebene Werte von E_A , E_T , Γ und β in geschlossener Form in Funktion von N und j berechnet werden können. Die Ableitung der betreffenden Formel erfolgt in Anlehnung an ein früher beschriebenes Verfahren⁴⁴ in einer von PAUNZ⁴⁵ angegebenen Modifikation.

Das Verfahren besteht im Prinzip darin, daß man – bezogen auf das hier interessierende System – die endständigen C=C-Doppelbindungen durch Bindungen X=X

ersetzt, die sich von den ersteren einzig in der Energie ihrer lokal angeregten Zustände unterscheiden. Die Transfer- bzw. Ladungsresonanzzustände, an denen die Bindungen X=X beteiligt sind, sollen hingegen immer noch die Energie E_T aufweisen.



Setzt man $E_{XX} = E_A - \Gamma$, so erhält man ein System, dessen Eigenwerte E_j^0 und Linearkombinationen χ_j^0 im Gegensatz zum ursprünglichen Polyensystem exakt in geschlossener Form durch die Formeln (3) und (4) angegeben werden können. Wir verwenden folgende Abkürzungen:

$$c[\xi] = \cos(\pi\xi/N),$$

$$s[\xi] = \sin(\pi\xi/N).$$

$$(3) \quad E_{\pm j}^0 = \frac{1}{2} [E_A + E_T + 2\Gamma c[j]] \pm ((E_A - E_T + 2\Gamma c[j])^2 + 8\beta^2 c[j/2]^2)^{1/2}.$$

$$(4) \quad \chi_{\pm j}^0 = \sum_{n=1}^N l_{\pm j,n} A_n + \sum_{n=1}^{N-1} r_{\pm j,n} R_n^\oplus.$$

$j = 0, 1, 2, \dots, N-1$

Die Koeffizienten $l_{\pm j,n}$ und $r_{\pm j,n}$ der Linearkombinationen (4) lassen sich innerhalb dieses Verfahrens ebenfalls in geschlossener Form wiedergeben,

$$(5) \quad l_{\pm j,n} = a_{\pm j} N^{-1/2} s[j(n + 1/2)],$$

$$r_{\pm j,n} = b_{\pm j} N^{-1/2} s[jn],$$

wobei die $a_{\pm j}$ und $b_{\pm j}$ die Komponenten der zu $E_{\pm j}^0$ gehörigen Eigenvektoren der folgenden Matrix bedeuten:

$$\begin{vmatrix} E_A + 2\Gamma c[j] & -\sqrt{2}\beta c[j/2] \\ -\sqrt{2}\beta c[j/2] & E_T \end{vmatrix}$$

Die Normalisierungsbedingungen für $a_{\pm j}$ und $b_{\pm j}$ lauten:

$$a_{\pm j}^2 + b_{\pm j}^2 = 1.$$

Wie oben erwähnt, entsprechen die Eigenwerte $E_{\pm j}^0$ der Formel (3) einem System, in welchem die Energien der lokal angeregten Zustände A_1 und A_N der Bindungen X=X sich von E_A um den Betrag Γ unterscheiden. Demzufolge weicht $E_{\pm j}^0$ von dem uns interessierenden Eigenwertpaar $E_{\pm j}$ des entsprechenden reinen Polyensystems (in dem alle reinen lokal angeregten Zustände die gleiche Energie E_A aufweisen) um einen Betrag ab, der mit zunehmender Zahl N an Doppelbindungen abnimmt und der in erster Näherung durch eine Störungsrechnung ermittelt werden kann. Die Störung ist dem Quadrat der Koeffizienten $l_{\pm j,1}$ und $l_{\pm j,N}$ mit dem die abgeänderten,

lokal angeregten Zustände A_1 und A_N der fiktiven Bindungen $X=X$ in (4) eingehen und der Differenz $E_A - E_{XX} = \Gamma$ proportional:

$$(6) \quad E_{\pm j} \approx E_{\pm j}^0 + \frac{2\Gamma}{N} (a_{\pm j}^0 s[j/2])^2.$$

Numerische Experimente zeigen, daß die durch (6) gelieferten Eigenwerte $E_{\pm j}$ von den wahren Eigenwerten unseres Polymodells für $N > 8$ um weniger als 0,01 eV abweichen.

Von einer entsprechenden Korrektur der genäherten Linearkombinationen (4) wurde abgesehen. Es läßt sich zeigen, daß ihre Verwendung, z.B. zur Berechnung der Übergangsmomente, zu Resultaten führt, die sich von denjenigen, die sich mittels der korrigierten Linearkombination erhalten lassen, um Beträge unterscheiden, die in Anbetracht der groben Näherung, die unser Modell darstellt, vernachlässigbar sind (Differenzen bei der Berechnung der Übergangsmomente um weniger als 5% des Betrages).

Da unserem Modell die Annahme zugrunde liegt, daß die einfach angeregten Zustände, insbesondere die Transferzustände, nicht mit dem Grundzustand kombinieren, lassen sich die Oszillatorstärken der Übergänge von Γ_0 zu einem der hybriden angeregten Zustände $\chi_{\pm j}$ leicht berechnen. Bezieht man sich auf das Übergangsmoment $\langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_n \rangle$ einer isolierten Doppelbindung des Polysystems, so findet man zunächst:

$$\langle \Gamma_0 | \vec{M} | \chi_{\pm j}^0 \rangle = \sum_{n=1}^N l_{\pm j, n} \langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_n \rangle.$$

Nimmt man an, daß die Übergangsmomente $\langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_n \rangle$ für alle Doppelbindungen n gleich jenem des Äthylens sind, $\langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_{CH_2=CH_2} \rangle = 3,6D$ (siehe weiter unten), so erhält man in Debye-Einheiten:

$$(7) \quad \langle \Gamma_0 | \vec{M} | \chi_{\pm j}^0 \rangle = \mu_{\pm j} = 3,6 \sum_{n=1}^N l_{\pm j, n} \quad (\text{in D}).$$

Dies gibt schließlich für die Oszillatorstärke f eines Polys von N Doppelbindungen:

$$(8) \quad f_{\pm j} = 6,1 \cdot 10^{-6} \tilde{\nu}_{\pm j} \left(\sum_{n=1}^N l_{\pm j, n} \right)^2,$$

worin $\tilde{\nu}_{\pm j}$ die der Energie $E_{\pm j}$ entsprechende Wellenzahl (in cm^{-1}) bedeutet.

Die numerischen Ergebnisse und ihr Vergleich mit den experimentellen Daten

In den Formeln des vorhergehenden Abschnittes treten eine Reihe von Parametern auf, die entweder anhand des experimentellen Materials geeicht oder aus anderen, zusätzlichen Daten geschätzt werden können.

Die für eine isolierte Doppelbindung charakteristischen Größen wurden wie folgt angenommen:

Zustand	Zuordnung	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$	$\tilde{\nu}_{\max}$ in cm^{-1}	E in eV	ϵ	f
A	B-Bande ${}^1A \rightarrow {}^1B$	179	56 000	6,94	17 000	0,34

In allen hier beschriebenen Fällen wurde die Annahme getroffen, daß $E_A = \langle A_n | H | A_n \rangle = 6,94 \text{ eV}$ gesetzt werden darf. Die Energie eines Transferzustandes T_n^m und somit auch der betreffenden Ladungsresonanzzustände $R_n^\ominus$, $R_n^\oplus$ läßt sich, nach einem Vorschlag von MURRELL⁴⁷, wie folgt berechnen.

$$E_T = E(T_n^m) = \langle T_n^m | H | T_n^m \rangle = I - A + C.$$

I ist das Ionisationspotential, A die Elektronenaffinität einer Doppelbindung, C bedeutet die Coulomb-Korrektur, die man in Anbetracht der endlichen Ladungstrennung, die beim Transfer eines Elektrons von einer Doppelbindung zur nächsten auftritt, anzubringen hat. Die Berechnung dieser Korrektur erfolgt unter der Annahme, daß die positive Restladung in der Doppelbindung n entsprechend $\Psi_{n,1}^2$ die negative Überschußladung in $m = n \pm 1$ entsprechend $\Psi_{n \pm 1, -1}^2$ verteilt ist. Nimmt man ferner an, daß die Bindungswinkel 120° und die interatomaren Abstände $1,35 \text{ \AA}$ (Doppelbindung) bzw. $1,46 \text{ \AA}$ (Einfachbindung) betragen, so berechnet man in der R^{-1} -Näherung von POPLE⁴⁸ für C_{tr} den Betrag $C_{tr} = -6,37 \text{ eV}$, wobei der untere Index tr darauf hinweisen soll, daß eine all-trans-Anordnung der Bindungen angenommen wurde. Zusammen mit den Werten $I = 10,62 \text{ eV}$ ⁴⁹ und $A = -2,88 \text{ eV}$ ⁵⁰ erhält man so für die Energie der reinen Transferzustände: $E_T = 7,13 \text{ eV}$. Da die Ergebnisse nur wenig vom absoluten Betrag von E_T abhängen, wurde in Anbetracht der Unsicherheiten, mit denen dieser Wert behaftet ist, der gerundete Wert $E_T = 7 \text{ eV}$ verwendet.

Der Wechselwirkungsterm Γ , zwischen den lokal angeregten Zuständen A_n und $A_{n \pm 1}$ zweier benachbarter Doppelbindungen in s-trans-Verknüpfung, ergibt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Übergangsdichtungen

$$\Psi_{n,1} \Psi_{n,-1} \text{ und } \Psi_{n+1,1} \Psi_{n+1,-1} \text{ bzw. } \Psi_{n-1,1} \Psi_{n-1,-1}.$$

Werden die einzelnen, zwischen den Zentren auftretenden Potentiale in der erwähnten R^{-1} -Näherung nach POPLE⁴⁸ eingesetzt, so erhält man $\Gamma = -1,1 \text{ eV}$, wenn die gleichen interatomaren Abstände und Bindungswinkel wie weiter oben verwendet werden. Dieser Wert erweist sich als zu niedrig, falls man eine optimale Angleichung an die Lagen der längstwelligen Banden (B-Banden) der Polyene und Carotinoide erzielen will. Numerische Experimente lassen $\Gamma = -1,95 \text{ eV}$ als den unserem Modell adäquaten Wert erscheinen.

Eine ähnliche Situation liegt bezüglich des Resonanzintegrals β vor: Aus den Berechnungen von PARISER und PARR⁵¹ erhält man für einen interatomaren Abstand von 1,46 Å zwischen zwei $2p_z$ -AO's, wie er für eine zwei Doppelbindungen verknüpfende Einfachbindung angenommen wurde, einen Wert von $\beta = -1,7$ eV. Auch hier ergeben numerische Experimente, daß $\beta = -0,90$ eV, zusammen mit dem obenerwähnten Betrag I , eine bessere Angleichung an die experimentell bestimmten Bandenlagen der B-Banden in den Polyenen und Carotinoiden liefert.

Sämtliche Berechnungen wurden auf einem IBM-1620-Rechenautomaten ausgeführt⁵². Die Resultate sind in den nachstehenden Tabellen VII bis X zusammengestellt und mit den entsprechenden beobachteten Größen verglichen worden.

Tabelle VII. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Energien für die B-Bande von Polyenen und Carotinoiden

Alle Werte in eV. Die experimentellen Daten beziehen sich auf Chloroform als Lösungsmittel. E^0 und E der Polyene entstammen den Formeln (3) und (6), die der Carotinoide wurden für den Einfluß der Methylgruppen korrigiert. a) Aus Tabelle II; b) aus Tabelle I, korrigiert auf Chloroformlösung mittels der Regression (1); c) aus Tabelle IV

Polyene berechnet			beobachtet		Carotinoide berechnet		
N	E^0	E	a)	b)	E^0	E	beobachtet c)
3	4,50	3,96	4,57	4,57	4,13	3,67	4,15
4	3,76	3,50	4,02	4,02	3,50	3,26	3,69
5	3,38	3,25	3,63	3,64	3,17	3,05	3,31
6	3,17	3,09	3,36	3,33	3,98	2,91	3,12
7	3,04	2,99	3,15	3,11	2,83	2,79	2,92
8	2,95	2,92	3,07	2,95	2,76	2,72	?
9	2,89	2,87	3,01	—	2,67	2,65	2,57
10	2,85	2,83	2,98	2,70	2,61	2,59	2,55
11	2,82	2,80	2,98	—	2,50	2,49	2,40
12	2,79	2,78	2,93	—	2,46	2,45	2,39
13	2,78	2,77	—	—	2,45	2,44	2,07
14	2,76	2,75	—	—	2,44	2,43	2,26
15	2,75	2,74	—	—	2,38	2,37	2,23
16	2,74	2,73	—	—	2,37	2,36	?
17	2,73	2,73	—	—	2,34	2,34	?
18	2,72	2,72	—	—	2,33	2,33	?
19	2,72	2,71	—	—	2,31	2,30	(2,10) ⁹

Tabelle IX. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Energien für höhere Banden von Carotinoiden

Alle Werte in eV. a) Experimentelle Werte, bestimmt anhand von Lösungen in Hexan. b) Experimentelle Werte, korrigiert auf Chloroform mittels Regression (1). c) Eigene Messungen (vgl. Anhang)

N	Zustand	Verbindung	Ref.	beobachtet a)	b)	berechnet E^0	E
9	¹ E	5,6-Dihydro- α -Carotin	32	5,39–5,51	5,12–5,28	5,59	5,35
11	¹ E	Lycopin	c)	4,95	4,61	4,80	4,63
12	¹ E	Dehydro- β -Carotin	34	4,62	4,38	4,50	4,37
19	¹ E	Dodecapreno- β -Carotin	39	3,71	3,46	3,45	3,41
11	¹ F	Lycopin	c)	5,56–5,88	5,23–5,51	5,68	5,48
11	¹ F	β -Carotin	c)	5,40–5,65	5,05–5,30	5,68	5,48
12	¹ F	Dehydro- β -Carotin	34	5,77	5,39	5,32	5,15
19	¹ F	Dodecapreno- β -Carotin	39	4,30	3,90	3,87	3,81
19	¹ G	Dodecapreno- β -Carotin	39	4,68	4,28	4,34	4,26
19	¹ H	Dodecapreno- β -Carotin	39	5,17	4,71	4,85	4,75

Tabelle VIII. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Energien für die C-Bande (*cis-peak*) und die D-Bande von Carotinoiden

Alle Werte in eV. Die experimentellen Daten beziehen sich auf Chloroform als Lösungsmittel. E^0 und E aus Formeln (3) und (6). Experimentelle Werte für die C-Bande aus Tabelle V, für die D-Bande aus Tabelle VI

N	C-Bande (<i>cis-peak</i>) berechnet		beobachtet	D-Bande berechnet		beobachtet
	E^0	E		E^0	E	
3	6,81	6,64	—	—	—	—
4	6,07	5,57	5,32–5,69	6,91	6,87	—
5	5,16	4,75	5,12–4,75	6,63	6,43	—
6	4,50	4,23	—	6,07	5,73	—
7	4,06	3,88	—	5,44	5,13	—
8	3,76	3,63	—	4,91	4,67	—
9	3,54	3,45	3,65–3,78	4,50	4,32	4,48–4,64
10	3,38	3,31	3,55–3,60	4,19	4,05	4,36–4,40
11	3,26	3,20	3,30–3,42	3,95	3,84	4,12–4,30
12	3,17	3,13	3,12	3,76	3,67	3,84–4,38
13	3,10	3,06	3,07	3,60	3,54	3,52–3,84
14	3,04	3,01	2,94	3,48	3,43	3,33–3,78
15	2,99	2,97	2,92	3,38	3,34	3,50–3,64
16	2,95	2,93	—	3,30	3,26	—
17	2,92	2,91	—	3,23	3,20	—
18	2,89	2,88	—	3,17	3,14	—
19	2,87	2,86	2,78	3,12	3,10	3,20–3,46

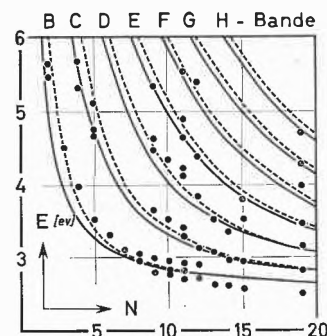
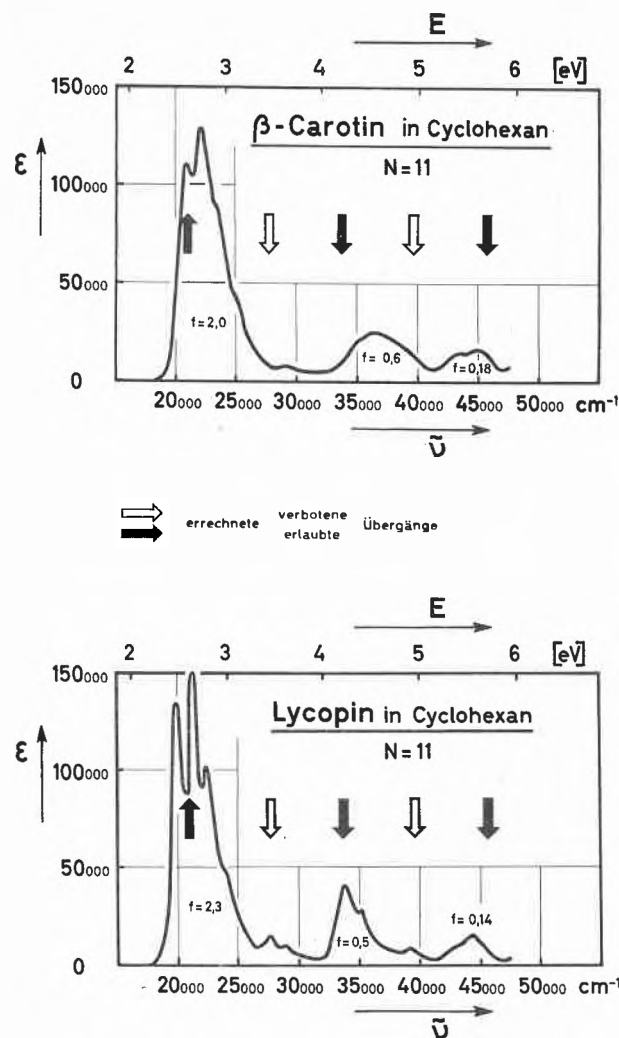


Abb. 4. Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Daten. Gestrichelte Kurven: E^0 , volle Kurven: E . Die experimentellen Werte entsprechen den Daten der Tabellen VII, VIII und IX

Abb. 5. Die Absorptionsspektren des β -Carotins und des Lycopins

In den Tabellen VII bis IX sind diese Ergebnisse denjenigen experimentellen Daten gegenübergestellt worden, die nach der im zweiten Abschnitt beschriebenen Methode aus den Literaturwerten erhalten wurden. Sie beziehen sich durchwegs auf Chloroform als Standardlösungsmittel. Dem Einfluß der Methylgruppen auf die B-Bande der Carotinoide wurde, einem Vorschlag von OROSHNIK, KARMAS und MEBANE²⁵ zufolge, Rechnung getragen, indem sowohl für substituierende Alkylgruppen als auch für spezielle Lagen der Doppelbindungen (z. B. exozyklisch) die bekannten WOODWARD-Regeln⁵³ angewendet wurden.

Der hohe Grad der erzielbaren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment geht deutlich aus Abb. 4 hervor. Schließlich wurden in Abb. 5 die berechneten Bandenlagen für $N=11$ in die beobachteten Spektren des Lycopins und des β -Carotins eingezeichnet, um zu zeigen, wie groß die Variationsbreite für die experimentell bestimmten, als charakteristisch angesehenen

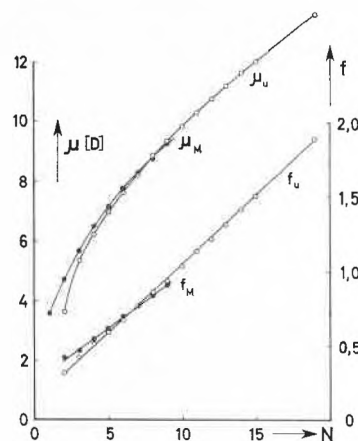


Abb. 6. Berechnete Übergangsmomente und Oszillatorenstärken für die B-Bande von Polyenen. Die Werte f_u und μ_u wurden nach Formel (7) berechnet. Die Werte f_M und μ_M entstammen der exakten Rechnung, wie sie im Anhang B beschrieben ist

Übergangsenergien in Anbetracht der betreffenden Bandenbreiten ist.

Aus den $l_{\pm j, n}$ lassen sich entsprechend (7) und (8) die Voraussagen für die Übergangsmomente $\mu_{\pm j}$ und die Oszillatorenstärken $f_{\pm j}$ berechnen. Für einige aus-

Tabelle X. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Übergangsmomenten μ und Oszillatorenstärken f

Alle μ -Werte in Debye-Einheiten. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , μ (berechnet) aus Formel (7), μ (berechnet) aus den entsprechenden f (beobachtet) berechnet, $\tilde{\nu}$ (berechnet) aus den Werten der Tabelle VII, f (berechnet) aus Formel (8), f (beobachtet) durch Integration der betreffenden Absorptionsbanden

N	μ berechnet	μ beobachtet	$\tilde{\nu}$ berechnet	f berechnet	f beobachtet
1	—	3,60	(55 978)	—	0,34
2	3,66	4,03	45 800	0,32	0,35
3	5,37	6,27	31 900	0,43	0,68
4	6,25		28 200	0,52	
5	6,98		26 200	0,60	
6	7,65		24 900	0,68	
7	8,25		24 100	0,77	
8	8,81		23 600	0,86	
9	9,34		23 100	0,94	
10	9,85		22 800	1,04	2,00
11	10,32	13,61	22 700	1,14	
12	10,79		22 400	1,22	
13	11,22		22 300	1,32	
14	11,66		22 200	1,42	
15	12,05		22 100	1,51	
19	13,60		21 800	1,89	
D-Bande					
11	3,60		33 750	0,20	0,50
F-Bande					
11	2,00		44 800	0,08	0,14

gewählte Beispiele sind $\mu_{\pm j}$ und $f_{\pm j}$ in Tabelle X angegeben. Außerdem ist für die B-Bande die Abhängigkeit dieser Größen von der Zahl N an Doppelbindungen in Abb. 6 graphisch dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

In der Fassung, in der das «Molecules in Molecules»-Modell in der vorliegenden Arbeit auf Polyensysteme angewendet wird, werden nur die Wechselwirkungsterme zwischen benachbarten Doppelbindungen berücksichtigt, eine Vereinfachung, der durch die oben beschriebene Anpassung der Parameter β und Γ Rechnung getragen wird.

Die so gefundenen Werte von $\beta = -0,90$ eV und $\Gamma = -1,95$ eV, die beträchtlich von den traditionellen Werten abweichen, sind demzufolge streng modellgebunden und enthalten implizit alle Korrekturen für die im Modell enthaltenen Vereinfachungen (Transferzustände zwischen nicht gebundenen Doppelbindungen, Ausschluß von Γ_0 , Annahme einer streng planaren, gestreckten all-*trans*-Anordnung)⁵⁵.

Wie die Tabellen VII, VIII und IX sowie die Abbildungen 4 und 5 zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen den theoretischen Werten und den experimentellen Ergebnissen sehr gut, insbesondere auch, was die höheren Übergänge betrifft. Dies ist bemerkenswert, da die anderen, in der Einleitung erwähnten Modelle im allgemeinen nur für die niedrigsten Energiezustände der Polyene (speziell ¹B) eine gute Anpassung an die beobachteten Energien liefern. Die getreue Wiedergabe der Lage höherer elektronisch angeregter Zustände, die für den hier verwendeten Modelltypus schon verschiedentlich beobachtet wurde, ist ein typisches Charakteristikum des Verfahrens. Es ist vor allem auf die vermehrte Verwendung experimenteller Größen, die in die Rechnung eingehen, zurückzuführen.

Die durch die Formel (3) gelieferten Eigenwerte $E_{\pm j}^0$, welche dem Polyensystem mit den beiden fiktiven Enddoppelbindungen $X=X$ (lokal angeregter Zustand Λ_{XX} der Energie $E_A - \Gamma$) zukommen, gleichen die experimentellen Werte besser an als die korrigierten Eigenwerte der

Formel (6). Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß die endständigen Doppelbindungen eines Polyensystems, die sich von den zentralen Doppelbindungen durch verschiedenartige Substitution und die nur einseitige Beanspruchung beim Elektronentransfer unterscheiden, durch die für $X=X$ eingeführte Annahme einer höheren Anregungsenergie $E(\Lambda_1)$, $E(\Lambda_N)$ besser approximiert werden als durch die Gleichsetzung mit den übrigen Bindungen.

Wie Tabelle X und Abb. 6 zeigen, werden die Übergangsmomente und Oszillatorstärken ebenfalls gut wiedergegeben, sind aber, verglichen mit den experimentellen Werten, etwas zu klein. Dies ist auf die dem Modell zugrunde liegenden Vereinfachungen und auf die Gleichsetzung des experimentellen f -Wertes mit dem einer einzelnen Doppelbindung zurückzuführen. Außerdem bezieht sich der benutzte f -Wert auf das Äthylen in der Gasphase, die f -Werte der Polyene aber auf Spektren von Chloroformlösungen.

Anhang A: Zur Ableitung der Formel (3). Das Verfahren, das der Ableitung der Formel (3) zugrunde liegt, soll hier am Beispiel eines Polyens mit $N = 5$ Doppelbindungen präzisiert werden. In Abb. 7 ist über und unter der Geraden g je einmal der diesem System zukommende Graph (entsprechend Abb. 3b) eingetragen. Durch Zufügen zweier Transferzustände R_x und R_y läßt sich der Graph zu einem solchen erweitern, der einem hypothetischen, zyklischen Polyen mit $2N = 10$ Doppelbindungen zukommen würde. (Die vier neuen β -Terme, die zu R_x und R_y führen, sowie die beiden neuen Γ -Terme zwischen Λ_1 und Λ_5 sind strichpunktiert eingetragen.) Durch Faltung entlang g erhält man unter Anwendung von früher gegebenen Regeln⁴⁴ den Teilgraph, der einem Polyen entspricht, in welchem von den Energien E_A der lokal angeregten Zustände Λ_1 und Λ_5 jeweils der Betrag Γ abgezogen ist. (Es entspricht dies der Annahme von Enddoppelbindungen $X=X$.)

Die Eigenwerte, die dem Graph der Abb. 7, links, zukommen, lassen sich leicht in geschlossener Form angeben, da es sich dabei um einen hochsymmetrischen Ring von Zuständen handelt, dessen Matrix, der Ordnung $4N = 20$ entsprechend, den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{10} in 10 Matrizen der Ordnung 2 faktorisiert werden kann⁴⁴. In den Eigenwerten, die den entarteten Darstellungen zukommen, liegen jene vor, die dem Teilgraph entsprechen. Ihr Wert wird explizit durch die Formel (3) mit $N = 5$ geliefert. [Die analoge Ableitung für beliebiges N führt zu (3).]

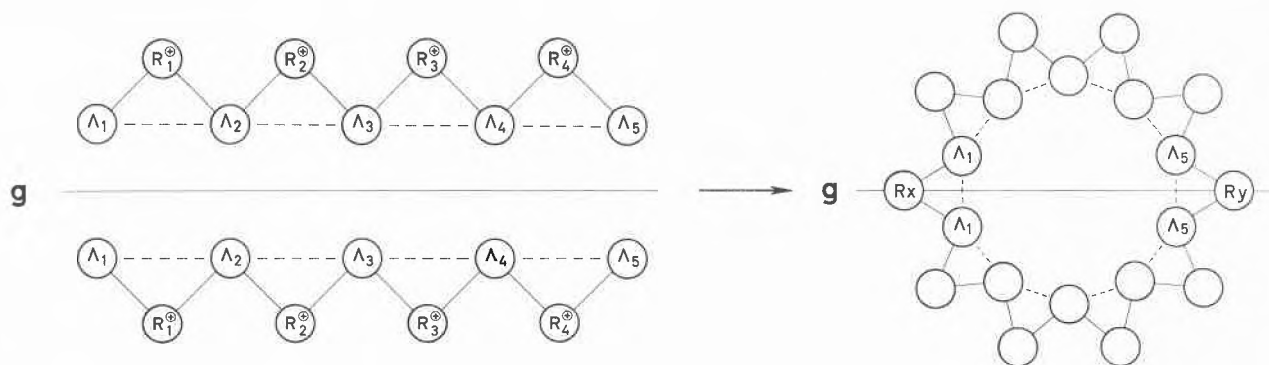


Abb. 7

Zustand	Γ_0	Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_4	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Γ_0	0	0	0	0	0	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$
Λ_1	0	E_A	Γ	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0
Λ_2	0	Γ	E_A	Γ	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0
Λ_3	0	0	Γ	E_A	Γ	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$
Λ_4	0	0	0	Γ	E_A	0	0	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$
T_1	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	E_T	0	0	0	0	0
T_2	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	E_T	0	0	0	0
T_3	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	E_T	0	0	0
T_4	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0	E_T	0	0
T_5	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0	E_T	0
T_6	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0	0	E_T

Anhang B: Beurteilung des durch die Formeln (5) und (6) erzielbaren Grades der Näherung. Die exakten Eigenwerte, die dem hier vorgeschlagenen Modell für ein Polyen von N Doppelbindungen zukommen, lassen sich durch Diagonalisierung der entsprechenden Matrix der Ordnung $3N - 2$ erhalten. Außerdem kann auch geprüft werden, welchen Einfluß die Berücksichtigung des Grundzustandes Γ_0 mit sich bringt.

Für das spezielle Beispiel des Octatetraens ($N = 4$) ist hier die vollständige Matrix der Ordnung 11 (unter Einschluss von Γ_0) angegeben. Die Bezifferung der lokal angeregten Zustände Λ und der Transferzustände T entspricht dem Schema der Abb. 8.

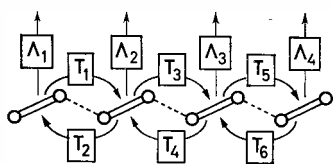


Abb. 8. Schema der Koppelung zwischen den Zuständen des Octatetraens

Die numerischen Resultate zeigen, daß bei Vernachlässigung von Γ_0 , d.h. wenn die erste Zeile und die erste Kolonne der Matrizen gestrichen werden, die nach Formel (6) berechneten Näherungswerte maximal folgende Abweichungen aufweisen: $N = 3$: 0,14 eV, $N = 9$: 0,01 eV. Hingegen liefert (5) Koeffizienten, die durchwegs (im untersuchten Bereich $N = 3$ bis 9) bis zu $\frac{1}{3}$ des Betrages von den exakten Koeffizienten der Linearkombination (2) abweichen. Es ist bemerkenswert, daß der Einfluß auf die Übergangsmomente μ und somit auf die Oszillatorstärken f klein ist, da durch die Summation in (7) bzw. (8) die individuellen Schwankungen ausgemittelt werden (vgl. Abb. 6).

Die Depression, die der hybride Grundzustand χ_0 bei Einschluss von Γ_0 in die Matrix aufweist, wächst linear mit N . Sie beträgt: $N = 3$: $E(\chi_0) = -0,2$ eV; $N = 6$: $E(\chi_0) = -0,5$ eV; $N = 3$: $g_0 = 0,98$; $N = 9$: $g_0 = 0,95$ (g_0 = Koeffizient von Γ_0 in der Linearkombination). Auf die Berechnung der Übergangsmomente bleibt diese geringe Gewichtsverschiebung ohne Einfluß.

Anhang C: Prüfung des BEERSchen Gesetzes für β -Carotin und für Lycopin. Proben von β -Carotin und von Lycopin, die uns von Herrn Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche S.A., Basel) in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind, wurden unter Ausschluss von Licht und von Sauerstoff in Cyclohexan gelöst und auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt. Sämtliche Manipulationen wurden in einem geschlossenen System unter Stickstoff ausgeführt.

Die optischen Dichten wurden mittels eines geeichten Zeiß-Spektrophotometers (Typ RPQ 20 AV) gemessen. Die Konzentrationsabhängigkeit (C in Mol/l, D = optische Dichte bei einer Schichtdicke von 1 cm) ergab sich zu:

Lycopin (B-Bande)

Maximum I: $D = 0,002 + (0,135 \pm 0,001) 10^6 C$

Maximum II: $D = 0,006 + (0,152 \pm 0,001) 10^6 C$

β -Carotin (B-Bande)

Maximum I: $D = 0,003 + (0,112 \pm 0,001) 10^6 C$

Maximum II: $D = 0,004 + (0,129 \pm 0,001) 10^6 C$

Diese Regressionen gelten für den Bereich $C < 10^{-5}$ Mol/l. Keine der Regressionen geht signifikant am Nullpunkt vorbei, so daß für den Bereich $C < 10^{-7}$ keine Abweichungen zu erwarten sind. Schließlich konnten keine signifikanten quadratischen Anteile festgestellt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2767) unterstützt. Ferner dankt J. H. MERZ der Martha-Selve-Gerdtsen-Stiftung und der Schweizerischen Soda-fabrik in Zuzach für die Gewährung eines Stipendiums.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Elektronenspektren von Polyenen auch dann mittels eines einfachen «Molecules in Molecules»-Modells in guter Näherung beschrieben werden können, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die einzelnen Doppelbindungen dieser Verbindungen im Grundzustand völlig lokalisiert vorliegen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten (Bandenlage und Intensitäten) ist auch für die höher angeregten Zustände befriedigend.

Literatur

- ¹ G. N. LEWIS und M. CALVIN, *Chem. Rev.* 25 (1939) 273; L. N. FERGUSON, *Chem. Rev.* 43 (1948) 385.
- ² H. KUHN, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1198; M. J. S. DEWAR, *J. Chem. Soc.* 1952, 3532, 3544.
- ³ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 70 (1931) 204; *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 752; *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.
- ⁴ N. S. BAYLISS, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 287; H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441; K. RUEDENBERG und C. W. SCHERR, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1582.
- ⁵ H. LABHART, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 957.
- ⁶ Y. OOSHIMA, *J. Physic. Soc. Japan* 12 (1957) 1246; H. C. LONGUET-HIGGINS und L. SALEM, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 251 (1959) 172; L. SALEM, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 57 (1961) 353.
- ⁷ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1780.
- ⁸ W. T. SIMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5363; *ibid.* 77 (1955) 6164.
- ⁹ M. J. S. DEWAR und H. N. SCHMEISING, *Conference on Hyperconjugation* (V. J. SHINER jr. und E. CAMPAIGNE, Editors), London 1959, S. 83.
- ¹⁰ H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURRELL, *Proc. Phys. Soc. (London)* A 68 (1955) 601.
- ¹¹ W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 210 (1951) 245.
- ¹² J. A. POPE und S. H. WALMSLEY, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 441.
- ¹³ J. R. PLATT, *Radiation Biology* (A. HOLLAENDER, Editor), Vol. III, New York 1956.
- ¹⁴ E. A. BRAUDE, *Ann. Rep.* 42 (1945) 105.
- ¹⁵ F. BOHLMANN, *Chem. Ber.* 86 (1953) 63.
- ¹⁶ P. NAYLER und M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.* 1954, 4008; *ibid.* 1955, 3037.
- ¹⁷ F. SONDHEIMER, D. A. BEN-EPHRAIM und R. WOLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1675.
- ¹⁸ G. B. KISTIAKOWSKA und W. R. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 638; *ibid.* 57 (1935) 269; *ibid.* 58 (1936) 2428.
- ¹⁹ D. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1960, 1735.
- ²⁰ L. ZECHMEISTER und A. POLGAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 137.
- ²¹ Mittelwert aus den Daten für Äthylen, 1-Octen und 2-Octen: J. R. PLATT, H. B. KLEVENIS und W. C. PRICE, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 466; J. R. PLATT, *ibid.* 18 (1950) 1168; L. C. JONES jr. und L. W. TAYLOR, *Analyt. Chem.* 27 (1955) 228.
- ²² R. W. KIERSTEAD, R. P. LINSTEAD und B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.* 1953, 1803.
- ²³ F. WOODS und L. SCHWARTZMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3394; *ibid.* 71 (1949) 1396; A. SMAKULA, *Angew. Chem.* 47 (1934) 657.
- ²⁴ A. D. MEBANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5227.
- ²⁵ W. OROSHNIK, G. KARMAS und A. D. MEBANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 295; E. G. E. HAWKINS und R. F. HUNTER, *Biochem. J.* 38 (1944) 34; R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 72.
- ²⁶ R. KUHN, *Angew. Chem.* 50 (1937) 703.
- ²⁷ F. BOHLMANN und H.-J. MANNHARDT, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1307.
- ²⁸ E. G. E. HAWKINS und R. F. HUNTER, *Biochem. J.* 38 (1944) 34.
- ²⁹ W. KRAUSS und H. GRUND, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 149.
- ³⁰ J. GILLMANN, K. B. NORTON, D. E. A. RIVETT und D. A. SUTTON, *Biochem. J.* 63 (1956) 458.
- ³¹ P. KARRER und E. JUCKER, *Carotinoide*, Basel 1948, a) S. 167, b) S. 159, c) S. 207 und 356, d) S. 166, e) S. 138 und 365, f) S. 140.
- ³² L. ZECHMEISTER und A. POLGAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1522.
- ³³ P. KARRER, C. H. EUGSTER und E. TOBLER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1349.
- ³⁴ L. ZECHMEISTER und L. WALLCAYE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4493.
- ³⁵ P. KARRER, C. H. EUGSTER und M. FAUST, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 823.
- ³⁶ P. KARRER und E. LEUMANN, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 445.
- ³⁷ P. KARRER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 28.
- ³⁸ P. KARRER und J. RUTSCHMANN, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 793.
- ³⁹ P. KARRER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1804.
- ⁴⁰ C. ROBESON, J. D. CAWLEY, L. WEISLER, M. H. STERN, C. C. EDDINGER und A. J. CHECHAK, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4111.
- ⁴¹ R. HUBBARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4664.
- ⁴² W. SIMON und C. TOMLINSON, *Chimia* 14 (1960) 301. DOROTHÉE WEGMANN, C. TOMLINSON und W. SIMON, *Microchem. J.*, Symposium Series, Vol. II (1961) 1069.
- ⁴³ J. N. LOEB, P. K. BROWN und G. WALD, *Nature* 184 (1959) 617.
- ⁴⁴ E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 913, 922.
- ⁴⁵ R. PAUNCZ, *Acta Physic. Acad. Sci. Hung.* 6 (1956) 15.
- ⁴⁶ R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Physics* 7 (1939) 14, 20.
- ⁴⁷ J. N. MURRELL, *Quart. Rev.* 15 (1961) 191; *Proc. Physic. Soc. A* 68 (1955) 969.
- ⁴⁸ J. A. POPE, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 1375; *Proc. Physic. Soc. [A]* 68 (1955) 81.
- ⁴⁹ A. HONIG, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 105.
- ⁵⁰ Berechnet aus I unter der Annahme, daß $I + A = 7,74$ eV: R. M. HEDGES und F. A. MATSEN, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 950.
- ⁵¹ R. PARISER und R. G. PARR, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 767.
- ⁵² Eine Beschreibung des Programms (in Fortran) befindet sich in der Dissertation J. MERZ, Eidgenössische Technische Hochschule, Prom. Nr. 3393 (1963).
- ⁵³ R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 1123; 64 (1942) 72, 76.
- ⁵⁴ W. MEIER, DORIS MEUCHE und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2628.
- ⁵⁵ Eine eingehende Diskussion der Abhängigkeit der berechneten Größen vom Betrag der Parameter β und I befindet sich in Ref. (52)

⁴ a) E. G. S. BROOKER, *Experientia*, *Suppl.* **11** (1955) 257.
b) A. VAN DORMAEL, 27^e Congrès Int. Chim. Ind., Brussels, September 1954, *Compte rendu*, vol. III (*Belg. Chem. Ind.* XX, special edition) p. 658. b) A. VAN DORMAEL and J. NYS, 31^e Congrès Int. Chim. Ind., Liège 1958, *Compte rendu* (*Belg. Chem. Ind.*, Vol. II special edition) p. 512.

There is one important difference, however, between the holopolar trinuclear cyanines and the phosphacyanines considered here: the former are intra-ionic dyes whereas the latter contain a net positive charge and are essentially cationic dyes with gegen-ions in the bulk of the solution. Their electronic structure will nevertheless be determined—as it was in the afore-mentioned trinuclear cyanine dyes—by the acidity/basicity relationships between the various chromophoric groups, as well as by eventual steric effects.

The importance of the contribution of these two factors is in turn largely determined by the kind of hybridization of the orbitals at the phosphorus atom. According to the current views about the electronic structure of phosphorus derivatives⁵ it seems most likely that in the present case the four σ -bonds originating at the phosphorus atom are essentially sp^3 -hybrids, the π -bonding between the phosphorus atom and the polymethine chain resulting from the interaction between a phosphorus d -orbital and the p_z -orbital of the adjacent carbon atom.

In that eventuality, the bond geometry at the phosphorus atom would be akin to that encountered in phosphorus oxychloride^{6a} or in tri-alkylphosphine oxide^{6b}; i.e., the bond structure at the P-atom would belong to the C_{3v} -symmetry group, the three phosphorus-benzene links being included in three planes of symmetry inclined at 120° to each other. Furthermore, owing to the very low electron-affinity of a d -orbital compared with that of a sp^3 -orbital, a high heteropolarity of the P-C bond might be anticipated, resulting in a high π -basicity of the phosphorus atom, and, consequently, in a low π -electron concentration at the >P=C- chromophore.

In addition, a scale drawing (Fig. 1) shows that steric hindrance probably doesn't play an important role.

An attempt is made here, to elucidate some features of the electronic structure of the phosphacyanine dyes I by means of an analysis of their infra-red spectra and of their solvatochromic behaviour.

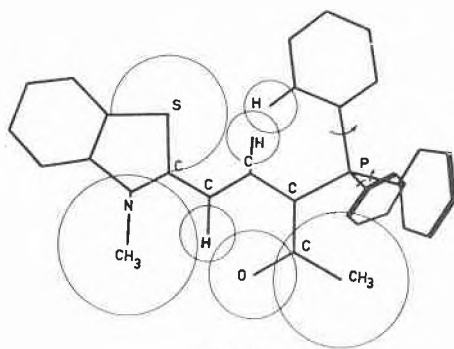


Fig. 1

⁵ a) D. P. CRAIG, A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL and L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1954, 332. b) D. W. CRUICKSHANK, *J. Chem. Soc.* 1961, 5486.

⁶ a) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958. b) C. I. BRÄNDEN and I. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 353.

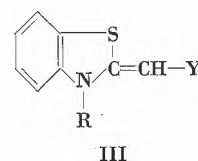
A. Infra-red spectra of the phosphacyanines I

Valuable information about the electronic structure of the phosphacyanines I in their ground state can be obtained from a study of the position of the C=O bands (when $Y = \text{COCH}_3$, COC_6H_5 , COOC_2H_5) or C $\equiv$ N bands (when $Y = \text{CN}$) in their infra-red absorption spectra.

A good starting point for the evaluation of carbonyl- or cyano-vibration frequencies is the study of the I.R.-spectra of the corresponding acyl-, carbethoxy- or cyano-methylene triphenylphosphoranes II. Infra-red data for most of these derivatives are known⁷. The C=O, resp. C $\equiv$ N vibration frequencies in these molecules are strikingly low: the observed frequencies (Table I) lie far outside the range of the corresponding frequencies in aliphatic α,β -unsaturated esters, ketones or nitriles.

These low frequencies indicate a considerable electro-meric displacement of π -electrons from the phosphorus atom towards the carbonyl resp. cyano group, and are consistent with the sp^3 -hybridization of the σ -bonds originating at the phosphorus atom, accompanied by a d_π - p_π -bonding between P and the adjacent carbon atom.

Methylenetriphenylphosphoranes II therefore exhibit a predominantly dipolar structure (IIb) with an appreciable positive charge on the phosphorus atom, whose π -basicity must consequently be very high. Thus, the phosphorus atom is considerably more basic than, for instance, the benzothiazole nucleus. This becomes evident when one compares the C=O frequencies in II, $Y = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ($\nu_{\text{C=O}} = 1610 \text{ cm}^{-1}$) with that in III, $R = -\text{CH}_3$, $Y = -\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($\nu_{\text{C=O}} = 1666 \text{ cm}^{-1}$)⁹. The C=O frequency is much lower in the carbethoxymethylenephosphorane than in 2-carbethoxymethylene-3-methyl-2H,3H-benzothiazoline.



The same conclusion is reached when the C=O frequencies in II, $Y = \text{COCH}_3$ ($\nu_{\text{C=O}} = 1542 \text{ cm}^{-1}$) and in 2-acetylmethylene-3-ethyl-2H,3H-benzothiazoline¹⁰, III, $R = -\text{C}_2\text{H}_5$, $Y = \text{COCH}_3$ ($\nu_{\text{C=O}} = 1606 \text{ cm}^{-1}$) are compared.

The introduction, at the α -carbon atom in the triphenylphosphoranes II, of an azolium-vinylene group to

⁷ a) G. AKSNES, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 692. b) S. TRIPPETT and D. M. WALKER, *J. Chem. Soc.* 1959, 3874. c) A. J. SPEZIALE and K. W. RATTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2790. d) G. WITTIG and U. SCHÖLLKOPF, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1318.

⁸ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., London; John Wiley & Sons, New York 1958.

⁹ J. NYS and A. VAN DORMAEL, *Bull. Soc. Chim. Belges* 58 (1949) 491.

¹⁰ J. NYS, 31^e Congrès Int. Chim. Ind., Liège 1958, Compte rendu, vol. II (*Belg. Chem. Ind.*, special edition) p. 509.

Table I. Methylenetriphenylphosphoranes of formula II

Y	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{C=O}}$ (μ)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (μ)
—COOC ₂ H ₅	1620 ^{7a} 1610 ^{7c} 1610*	6.17 ^{7a} 6.21 ^{7c} 6.21*	—	—
—CHO	1558*	6.42*	—	—
—COCH ₃	1542 ^{7a}	6.48 ^{7a}	—	—
—COC ₆ H ₅	1529 ^{7a}	6.53 ^{7a}	—	—
—CN	—	—	2139 ^{7b}	4.68 ^{7b}
saturated ester	1750–1735 ⁸	5.71–5.76 ⁸	—	—
aliphatic α,β -unsaturated ester	1730–1717 ⁸	5.78–5.82 ⁸	—	—
saturated ketone	1706–1725 ⁸	5.79–5.86 ⁸	—	—
aliphatic α,β -unsaturated ketone	1665–1685 ⁸	5.93–6.00 ⁸	—	—
saturated nitrile	—	—	2260–2240 ⁸	4.42–4.46 ⁸
aliphatic α,β -unsaturated nitrile	—	—	2235–2215 ⁸	4.48–4.52 ⁸

* Our own results. All data refer to KBr-discs.

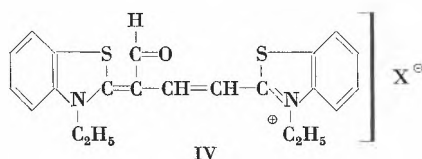
Table II. Phosphacyanines of general formula I

Y	Z = residue of:	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})*	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (cm^{-1})*
—COOC ₂ H ₅	benzothiazole	1680	—
—COOC ₂ H ₅	5-methylbenzoxazole	1677	—
—COOC ₂ H ₅	thiazoline	1685	—
—COCH ₃	benzothiazole	< 1600	—
—COC ₆ H ₅	benzothiazole	< 1600	—
—CN	benzothiazole	—	2181
—CN	5-methylbenzoxazole	—	2181
—CN	thiazoline	—	2181

* In KBr-discs.

give the phosphacyanines I results in an increase of the C=O, resp. C≡N frequencies. Typical I.R.-spectra for a carboethoxy-, a benzoyl- and a cyano-substituted phosphacyanine are shown in Fig. 2; the numerical data are listed in Table II. The increase of the C=O or C≡N frequencies corresponds to a decrease of the π -electron density at the C=O, resp. C≡N groups, due to a draining of π -electrons by the electron attracting, positively charged azolium nucleus in Ia.

The C=O frequency shifts, observed on going from the phosphorane II to the phosphacyanine dyes I, although smaller, are analogous to the C=O shift that is observed on going from the formyl-methylene derivative III (R = —C₂H₅; Y = —CHO; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1614 cm^{-1}) to the formyl-substituted cyanine dye¹¹, IV ($\nu_{\text{C=O}}$ = 1634 cm^{-1}); both shifts probably occur for the same reasons.



¹¹ J. NYS and J. LIBEER, *Sci. Ind. Phot.* XXVIII (1957) 433.

In the case of the phosphorus containing dyes I, the various C=O frequencies and C≡N frequencies remain very low, indicating that in these dyes an appreciable π -electron density still remains on the C=O or C≡N groups.

In the acyl derivatives (I, Y = COCH₃ or COC₆H₅, Z = benzothiazole) the C=O frequency is so low, that it cannot be distinguished from the absorption bands in

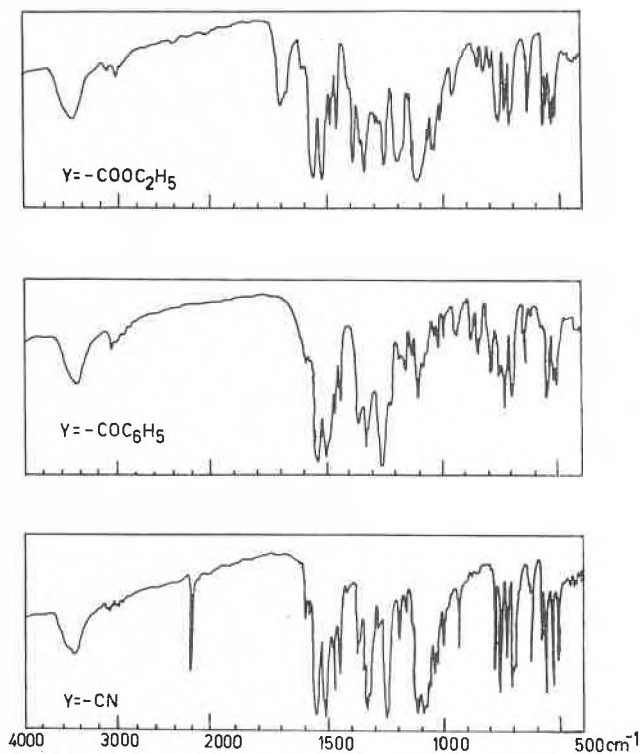
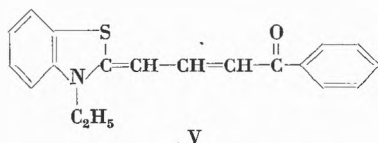


Fig. 2. Infra-red spectra of Dye I with Z = benzothiazole and Y as indicated

the 1550 cm^{-1} region that are characteristic for conjugated polymethine chains. Only an upper limit for the $\text{C}=\text{O}$ frequency can therefore be given: in dyes I ($\text{Z} = \text{benzothiazole}$) $\text{Y} = \text{COCH}_3$ or COC_6H_5) the characteristic $\text{C}=\text{O}$ frequency is lower than 1600 cm^{-1} .



In dye V¹², which contains the same merocyanine-like auxochromophoric system as the phosphacyanine I in which $\text{Y} = \text{COC}_6\text{H}_5$, the $\text{C}=\text{O}$ frequency lies at a much higher value, i.e. 1631 cm^{-1} . It follows that the high π -electron density in the $\text{C}=\text{O}$ (or $\text{C}\equiv\text{N}$) groups in dyes I is due to the influence of both phosphorane (>P=C<) and azole chromophores, but predominantly of the former.

Finally, it can be seen in table II, that differences in the basicity of the azole nuclei don't notably influence either the $\text{C}=\text{O}$ or the $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration frequencies in these dyes.

It seems therefore, that in the phosphacyanine dyes I, all three chromophoric groups are taking part in the conjugation, at least in the ground state.

The >P=C< chromophore being largely ionized, Ib and Ic are therefore the most important extreme structures contributing to the actual distribution of electrons in these molecules, with a net predominance of Ic.

These observations suggest that, if any departure from coplanarity exists in the auxochromophoric system of the phosphacyanines I, it should be of minor importance, thereby confirming the conclusions reached on the basis of the scale drawing. This result is furthermore consistent with the experimental fact, that these dyes are spectral sensitizers for the photoconductivity in silver halide gelatine emulsions, for which planarity of the auxochromophoric system is a necessary condition.

B. Solvatochromism of the phosphacyanines

The absorption curves, in the visible range of the spectrum, of the phosphacyanine dyes listed in Table II have been determined in a variety of solvents with widely spread refractive indices and dielectric constants. The experimental results are listed in Table III.

It appears, that in all cases the transition energies (or the wave numbers of the absorption maxima) in different solvents vary linearly with the BAYLISS¹³ function $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ derived from the refractive indices (normal "polarization red shift" due to dispersive solute-solvent interaction). No correlation whatsoever was found between the transition energy (or the wave num-

bers) and the dielectric constant or KOSOWER's Z-value¹⁴ of the solvents that were used (see Fig. 3, 4 and 5 for the three dyes which show the largest solvatochromic shifts).

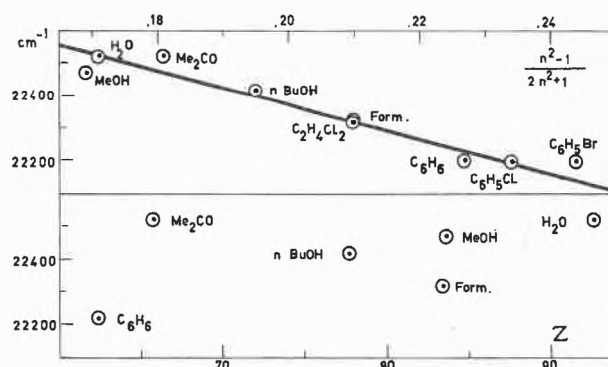


Fig. 3. Solvatochromism of Dye I, $\text{Y} = -\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Z} = \text{benzothiazole}$

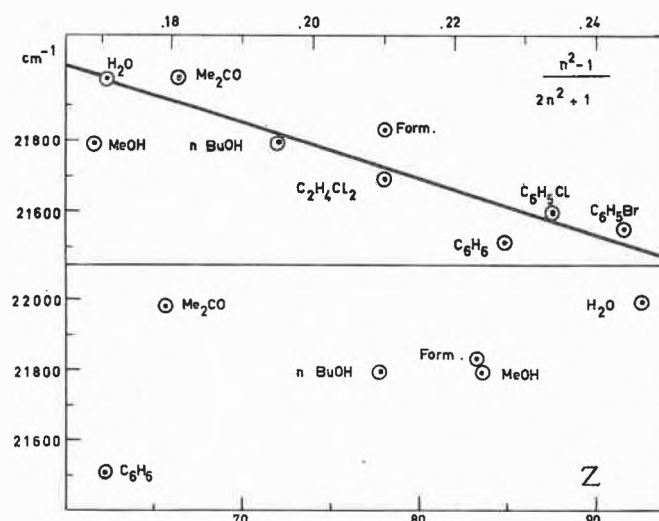


Fig. 4. Solvatochromism of Dye I, $\text{Y} = -\text{COC}_6\text{H}_5$, $\text{Z} = \text{benzothiazole}$

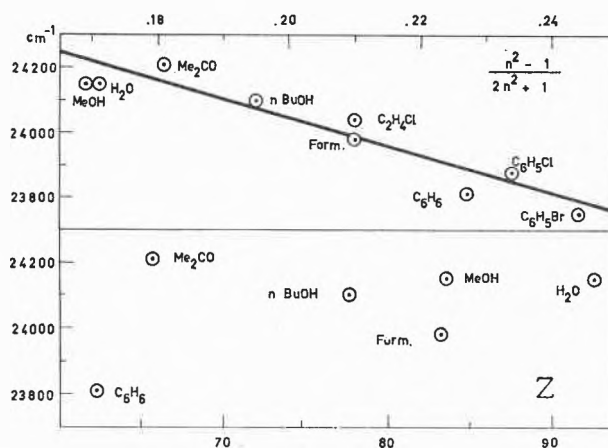


Fig. 5. Solvatochromism of Dye I, $\text{Y} = -\text{CN}$, $\text{Z} = 5\text{-methylbenzoxazole}$

¹² E. B. KNOTT, *J. Chem. Soc.* 1955, 945.

¹³ N. S. BAYLISS, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 292.

¹⁴ E. D. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253.

Table III

Solvent	Methanol	Water	Acetone	n-Butanol	Form- amide	1,2-di- chloro- ethane	Benzene	Chloro- benzene	Bromo- benzene	
$\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$	0.169	0.171	0.181	0.195	0.210	0.210	0.227	0.234	0.244	
Z-value	83.6	94.6	65.7	77.7	83.3	—*	62.3	—*	—*	
I, Y = —COOC ₂ H ₅ Z = benzothiazole	22.470 (445)	22.520 (444)	22.520 (444)	22.420 (446)	22.420 (448)	22.320 (448)	22.220 (450)	22.220 (450)	22.220 (450)	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —COOC ₂ H ₅ Z = 5-methylbenzoxazole	24.210 (413)	24.270 (412)	24.270 (412)	24.150 (414)	24.100 (415)	24.150 (414)	24.040 (416)	23.910 (418)	23.870 (419)	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —COOC ₂ H ₅ Z = thiazoline	25.710 (389)	25.840 (387)	25.770 (388)	25.640 (390)	25.770 (388)	25.640 (390)	25.710 (389)	25.510 (392)	25.510 (392)	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —COCH ₃ Z = benzothiazole	22.120 (452)	22.080 (453)	22.170 (451)	22.080 (453)	22.080 (453)	22.030 (454)	21.880 (457)	—	—	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —COC ₆ H ₅ Z = benzothiazole	21.790 (459)	21.980 (455)	21.980 (455)	21.790 (459)	21.830 (458)	21.690 (461)	21.510 (465)	21.600 (463)	21.550 (464)	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —CN Z = benzothiazole	22.370 (447)	22.420 (446)	22.470 (445)	22.310 (448)	22.370 (447)	22.270 (449)	—**	—**	—**	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —CN Z = 5-methylbenzoxazole	24.150 (414)	24.150 (414)	24.210 (413)	24.100 (415)	23.980 (417)	24.040 (416)	23.810 (420)	23.870 (419)	23.750 (421)	cm ⁻¹ (nm)
I, Y = —CN Z = thiazoline	25.640 (390)	25.640 (390)	25.640 (390)	25.580 (391)	25.580 (391)	25.510 (392)	25.450 (393)	25.380 (394)	25.380 (394)	cm ⁻¹ (nm)
Dye V	20.490 (488)	19.720 (507)	21.370 (468)	20.660 (484)	20.080 (498)	21.230 (471)	21.460 (466)	—	21.050 (475)	cm ⁻¹ (nm)

* Z-value unknown. ** Insoluble.

This is a rather unexpected result for compounds that contain a merocyanine system. According to the theories of solvent effects in organic spectra, as developed by BAYLISS^{13, 15}, McRAE^{15, 16}, OOSHIMA¹⁷, LIPPERT¹⁸ and LIPTAY¹⁹, the absence of any influence of dipole-dipole or dipole-polarisation interaction on the absorption maxima of the solvated phosphacyanines I would be explained by assuming that the dipole moments are the same in the ground state and in the excited state. Even though this is not *a priori* impossible, it seems rather difficult to visualize.

Another explanation is therefore suggested. Since the infra-red data point to a strong localization of the positive charge at the P-atom, it seems probable that the reaction field in the dielectric, around the dissolved molecule, is determined by the tripolar charge distribution on the P, O and N atoms rather than, as in a conventional merocyanine, by the static moment of the merocyanine auxochromophoric system. The reaction field will therefore no longer be parallel to the static moment of the auxochromophoric system of the dye-molecule, so that the orientation-interaction of the latter with the surrounding molecules will be lowered, leaving only a rather small dispersion-interaction to induce solvatochromic shifts.

Whatever the real situation may be, it is interesting to observe that the intra-ionic dye V (the "merocyanine" part of I, Y = COC₆H₅, Z = benzothiazole, but without the triphenyl-phosphonium substitution) displays the usual behaviour of merocyanine dyes; here the transition energies are proportional to KOSOWER's Z-values (Fig. 6, Table III) and not to the refractive index function.

In conclusion, it would seem that the phosphacyanines I are not purely phosphonium-substituted merocyanine dyes. All three chromophoric groups (phosphorane group, carbonyl or nitrile group and azole nucleus) appear to be involved in the absorption of light by these molecules. In this connection it is noteworthy that, in going from one solvent to another, the absorption bands are merely shifted, thereby retaining their general shape.

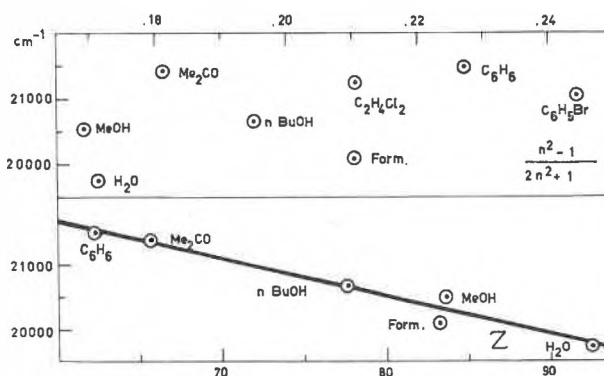


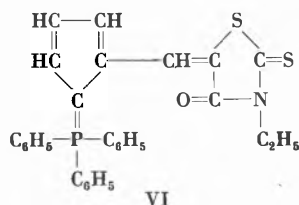
Fig. 6. Solvatochromism of Dye V

¹³ N.S. BAYLISS and E.G. McRAE, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1002.¹⁶ E.G. McRAE, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 562.¹⁷ Y. OOSHIMA, *J. Physic. Soc. Japan* 9 (1954) 594.¹⁸ E. LIPPERT, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.¹⁹ W. LIPTAY, preprint, 2. Internationales Farbensymposium, Elmau, April 1964.

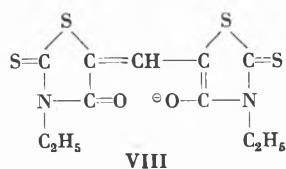
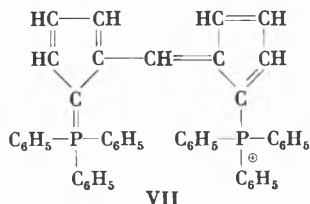
In no case were isobestic points observed: equilibria between different tautomeric structures (eventually due to steric hindrance such as is observed in the aforementioned holopolar trinuclear cyanine dyes) are therefore excluded. This result once more suggests the existence of a coplanar structure in the auxochromophoric system of the phosphacyanine dyes.

II. Solvatochromism of the merophosphinines

Contrary to the phosphacyanines, merophosphinines such as dye VI show a solvatochromic behaviour that is completely analogous to that of the merocyanine dyes: the absorption maxima of the solvated dye-molecules depend more on the polarity than on the refractive index of the solvent. In Table IV are shown the absorption data, in a variety of solvents, of the merophosphinine VI, derived from cyclopentadienylenetriphenylphosphorane and rhodanine.



Dye VI may be looked on as the structural cross between the phosphinine VII and the oxonol dye VIII.



The absorption maxima of these dyes in the same series of solvents are also included in table IV. KOSOWER's Z-value¹⁴ has been taken as a quantitative measure for the solvent-polarities (or "ionizing power").

It may be seen that there is a trend for the absorption maximum to move towards higher wavelength values as the ionizing power of the solvent increases, i.e., "positive solvatochromism" is observed.

According to KOSOWER²⁰, a roughly linear relationship may be expected between the energies for $\pi-\pi^*$ transitions in solvated molecules of merocyanine dyes, and the Z-value of the solvent that is used. The experimental results given in Table IV, and in Fig. 7 show that this same relation holds for the new merophosphinine VI, the equation being in this case

$$\Delta E = -0.036Z + 61.70.$$

The negative sign of the coefficient of Z in this equation is characteristic for positive solvatochromism. Its absolute value may be taken as a measure of the susceptibility,

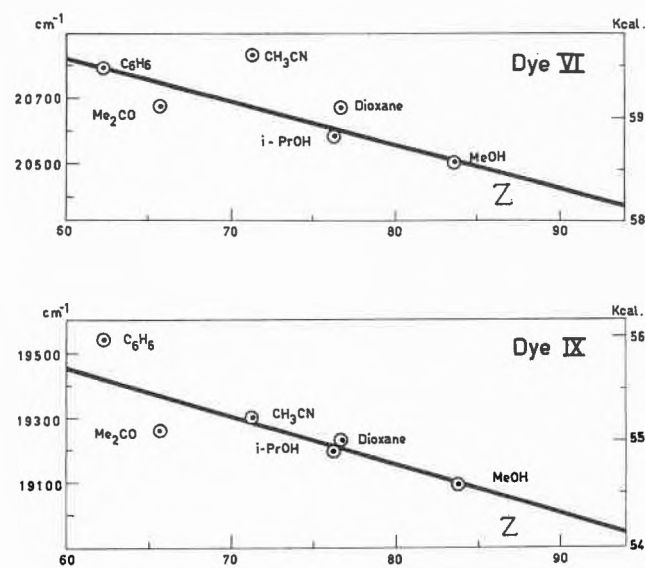


Fig. 7. Solvatochromism of Dye VI and IX

Table IV

Solvent	Z-value	λ_{max} (nm) Dye VI	$\nu_{(cm^{-1})}$ Dye VI	λ_{max} (nm) Dye VII	λ_{max} (nm) Dye VIII	$\lambda_{max}^{calc.}$ for Dye VI	"Deviation" $\lambda_{VI}^{calc.} - \lambda_{VI}^{exp.}$
Benzene	62.3	481	20.790	478	546	512	31
Acetone	65.7	482	20.670	478	546	512	30
Acetonitrile	71.3	480	20.830	477	546	512	32
Isopropanol	76.3	486	20.580	479	547	513	27
Dioxane-10% H ₂ O	76.7	484	20.670	480	*	—	—
Methanol	83.6	488	20.500	475	544	510	22

* Solution is unstable.

²⁰ E. D. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3261.

Table V

Solvent	Z-value	λ_{max} (nm) Dye IX	$\nu_{cm^{-1}}$ Dye IX	λ_{max} (nm) Dye VIII	λ_{max} (nm) TMC *	$\lambda_{calc.}$ (nm) Dye IX	"Deviation" (nm) $\lambda_{IX}^{calc.} - \lambda_{IX}^{exp.}$
Benzene	62.3	512	19.540	546	583	564	52
Acetone	65.7	519	19.260	546	561	553	34
Acetonitrile	71.3	518	19.300	546	559	552	34
Isopropanol	76.3	521	19.200	547	564	555	34
Dioxane-10% H ₂ O	76.7	520	19.230	— **	566	—	—
Methanol	83.6	524	19.090	544	558	551	27

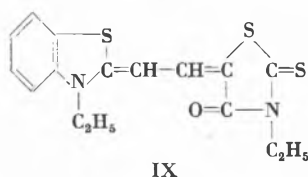
* TMC = 3-ethylbenzothiazole trimethine cyanine. ** Decomposition.

towards the polarity of the solvent, of the energy-difference between ground- and excited state in the dye molecule. In the present case, this value is rather small, which means that, in going over from a weakly polar to a highly polar solvent, only a relatively small gain in stability of the excited state over that of the ground state can be obtained.

For the corresponding benzothiazole dye IX the following relation between ΔE and Z may be calculated (cfr. Fig. 7) from the data of Table V

$$\Delta E = -0.05 Z + 58.70.$$

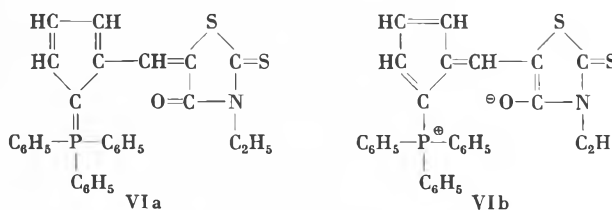
In both dyes VI and IX, the values of the coefficients for Z do not differ very much. This may be considered as an indication of a certain similarity between the benzothiazole and the cyclopentadienylenetriphenylphosphorane nuclei regarding their influence on the polarization due to solvation, that occurs in the merocyanine, resp. merophosphinine dyes which are derived from them.



IX

In line with the interpretation of positive solvatochromism in merocyanine dyes proposed by KIPRIANOV and PETRUNKIN²¹, DIMROTH²², BROOKER²³, LONGUET-HIGGINS²⁴ and others, according to which the main operative factor is a smoothing of the π -electron density along the conjugation chain in the ground state, it is

interesting to note (see Table IV) that no "iso-energetic point"²³ is attained over the whole range of the solvents considered, not even in the most highly polar ones. This means that, even in the solvents with the highest ionizing power, the electronic structure is still more akin to configuration VIa than to configuration VIb.



The same conclusion may be reached by another consideration. According to the "Mean Rule",²⁵ the wavelength corresponding to the absorption maximum of the merophosphinine VI in a given solvent should be equal to the arithmetic mean of the λ_{max} of the "parent dyes" VII and VIII in that same solvent, if the potential field of the molecule were symmetrical with respect to a plane cutting the long axis of the molecule in its middle and perpendicular to that axis.

As can be seen from the experimental data of Table IV, however, the deviation reaches appreciable values in the weakly polar solvents, as well as in the most polar solvent. As expected, the deviation gradually decreases when the polarity of the solvents increases, due to "smoothing" of the potential field within the dye molecule by the solvent-dye interaction. Even in 3:1 water-methanol mixtures though, the deviation still amounts to more than 5 nm, thus confirming the previous conclusion that the potential field remains asymmetrical to some extent, even in the most polar solvents that were used. This solvatochromic behaviour essentially resembles that of the dimethine merocyanine IX (table V) ob-

²¹ a) A.I. KIPRIANOV and V.E. PETRUNKIN, *J. Gen. Chem. USSR* 10 (1940) 613. b) A.I. KIPRIANOV, *Usp. Khim.* 29 (1960) 1336.

²² a) K. DIMROTH, *Angew. Chem. A* 60 (1948) 70, *ibid.* 72 (1960) 783. b) K. DIMROTH, *Chimia* 15 (1961) 80. c) K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN and F. BOHLMANN, *Ann. Chem.* 661 (1963) 1.

²³ a) L.G.S. BROOKER, G.H. KEYES and D.W. HESELTINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5351. b) L.G.S. BROOKER, *Chimia* 15 (1961) 87.

²⁴ H.C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 255 (1960) 63.

²⁵ a) B. BEILSONSON, N.I. FISHER and F.M. HAMER, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 163 (1937) 138. b) L.G.S. BROOKER, F.L. WHITE, G.H. KEYES, C.P. SMYTH and P.F. OESPER, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 3192. c) A.I. KIPRIANOV and G.T. PILYUGIN, *Byull. Vsesoyuz. Khim. Obshchestva im D. I. Mendeleeva* 1939, No. 3-4, 60; *Chem. Abstr.* 34 (1940) 4663. d) L.G.S. BROOKER, G.H. KEYES and W.W. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 199.

tained by combining the same acidic rhodanine nucleus with the benzothiazole nucleus. The deviations are only slightly larger than in the benzothiazole-rhodanine case. This would seem to show that the "π-basicity" of benzothiazole is a little smaller than that of cyclopentadienylene triphenylphosphorane.

According to the theories developed by OOSHIMA¹⁷, MACRAE^{15, 16}, BAYLISS^{13, 15} and LIPTAY¹⁹, on the other hand, orientation interaction between the solute and the solvent plays the most important role in the case of merocyanine dyes. If we accept this theory, the observed solvatochromism only indicates that the merophosphinine VI and the merocyanine IX have a relatively small dipole moment in the ground state and a larger one in the excited state.

Experimental

All absorption spectra in the visible range of the spectrum were measured with a recording Optica CF-4 grating spectrophotometer. Solvents were examined for impurities by gas chromatography. If necessary, they were carefully fractionated and dried over molecular sieves or P₂O₅.

Infra-red spectra were recorded with a Perkin-Elmer 125 spectrophotometer using KBr-discs.

Acknowledgment

The authors are grateful to Dr. R. JANSSEN, head of the Organic Analysis Laboratory, for the infra-red spectra and the aid in the interpretation thereof, as well as for the gas chromatographic analyses.

Berechnung der Absorptionsspektren eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen und eines Tetrabenzporphins

Von H. D. FÖRSTERLING und H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

In Lösungen von 4,4', 4'', 4'''-Kupferphthalocyanintetrasulfonat (P) in aciden Lösungsmitteln (Mischungen von Wasser-Schwefelsäure, Schwefelsäure-Oleum, Eisessig-Schwefelsäure, Dioxan-Schwefelsäure) sind protonierte monomere Formen P(H⁺)₁, P(H⁺)₂, P(H⁺)₃, P(H⁺)₄ spektroskopisch unterscheidbar. Es ist anzunehmen, daß die Formen durch Anlagerung von Protonen an die N-Atome 1 bis 4 entstehen (Abb. 1, rechts). Die Spektren dieser Formen^{1, 2} sind in Abb. 2 links den Spektren der monomeren nichtprotonierten Form (P)^{1, 2, 3} und des Zinktetrabenzporphins (T)⁴ gegenübergestellt. In den Bereichen, wo die Spektren nicht gezeichnet sind, konnten sie wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels nicht gemessen werden.

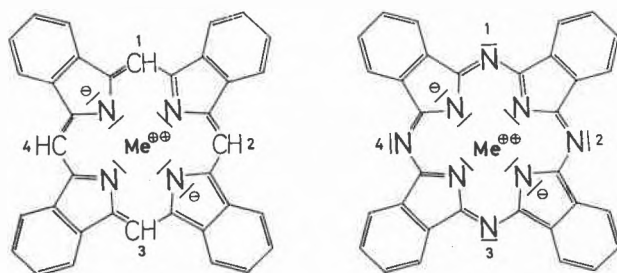


Abb. 1. Molekülgerüst von Me-Tetrabenzporphyrin und Me-Phthalocyanin (Me = Metall)

¹ U. AHRENS und H. KUHN, *Z. physik. Chem.* 37 (1963) 1.

² Der Farbstoff, der uns in dankenswerter Weise von der Ciba AG zur Verfügung gestellt worden war, wurde bei den Versuchen in Zit. 1 bei 1 Torr und Zimmertemperatur über konz. H₂SO₄ getrocknet; die Extinktionskoeffizienten wurden unter der Annahme berechnet, daß das so erhaltene Präparat reines Cu-Phthalocyanin-Natriumtetrasulfonat sei. Nachdem uns Herr Prof. Dr. O. KRATKY, Graz, darauf aufmerksam gemacht hat, daß sich letzte Wasserreste aus dem Präparat praktisch nicht entfernen lassen, bestimmte freundlicherweise Herr Dr. W. SPERLING auf elektrolytischem Weg den Kupfergehalt einer Probe des Präparats, nachdem die organische Substanz durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure zerstört worden war. Danach ergab sich ein Gehalt der Probe von 86% Cu-Phthalocyanin-Natriumtetrasulfonat; die ε-Werte der in Zit. 1 gegebenen Spektren wurden daher hier mit dem Faktor $\frac{1}{0.86} = 1,16$ multipliziert.

³ UV-Bereich des Spektrums von 4,4', 4'', 4'''-Cu-Phthalocyanin-Natriumtetrasulfonat in einer Mischung von 65 Gewichts-% Äthanol in Wasser nach U. AHRENS (unveröffentlicht).

⁴ E. SCHNABEL und W. SPERLING, unveröffentlicht. Dieses Spektrum (gemessen mit Cary 14) unterscheidet sich von dem von M. GOUTERMAN (*J. Mol. Spectroscopy* 6 [1961] 138) gegebenen darin, daß alle Banden stärker sind (so ist die Oszillatorenstärke der Bande bei 432,5 mμ nach SCHNABEL und SPERLING 1,6, nach GOUTERMAN 0,9). SCHNABEL und SPERLING haben das Präparat nach der Vorschrift von Linstead und Weiss (*J. Chem. Soc.* 1950, 2975) hergestellt; da der Farbstoff aus der Lösung der Reaktionsprodukte in Pyridin bei Zugabe von Methanol amorph und unrein ausfiel, wurde jedoch abweichend von jener Vorschrift die Fällungskristallisation dadurch eingeleitet, daß die Lösung, die Pyridin und Methanol im Volumenverhältnis 1:1,9 enthielt, bei 60 bis 70°C gehalten wurde. Die dann ausfallenden blaurot glänzenden Kristalle wurden durch Sublimation im Vakuum über Stickstoff gereinigt.

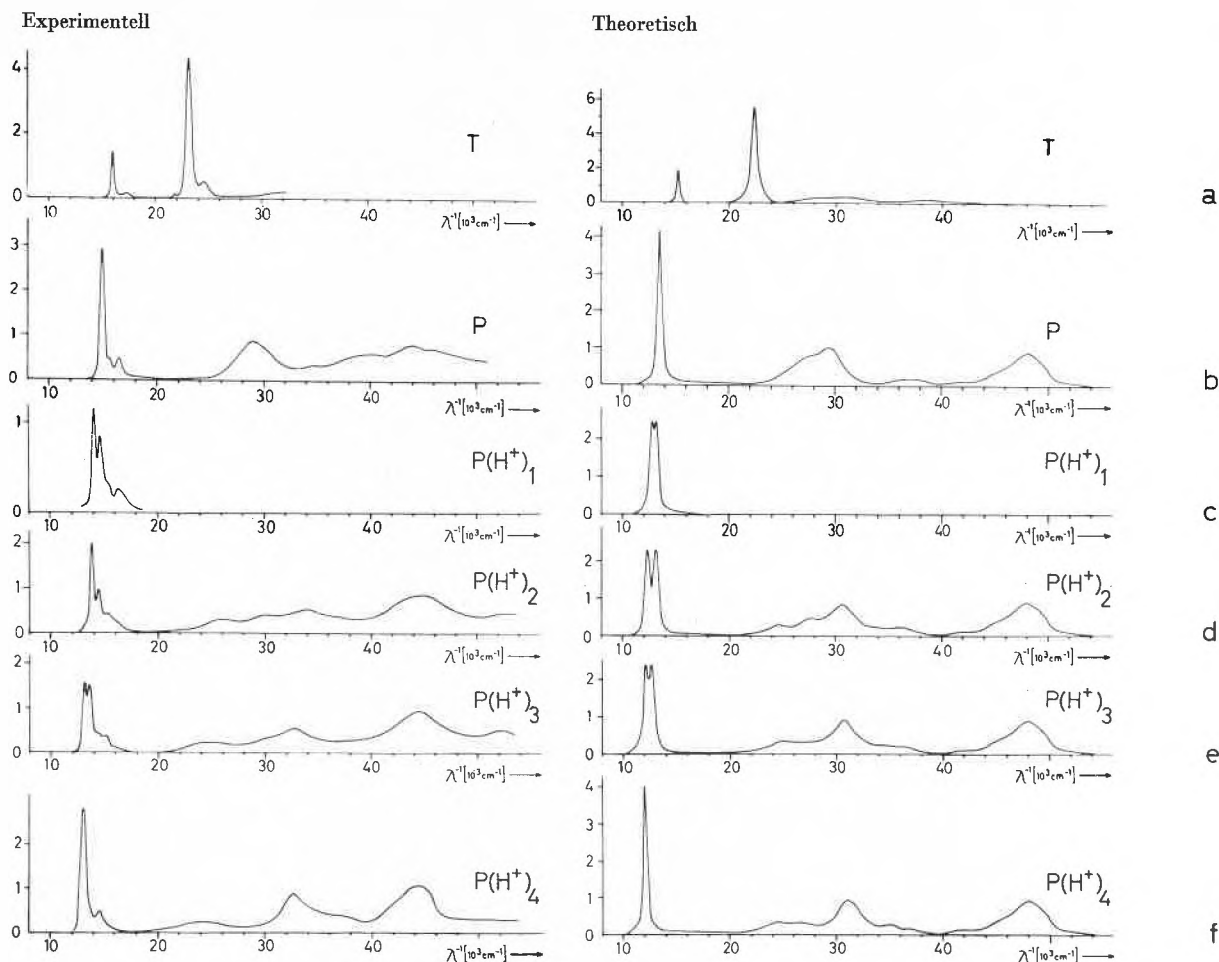


Abb. 2. Absorptionsspektren der Metallkomplexe des Tetrabenzporphyrins (T), des Phthalocyanins (P) und der protonierten Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ (links: experimentell, rechts: theoretisch). Abszisse: Wellenzahl $1/\lambda$; Ordinate: molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ϵ in $[10^3 \text{ l}/(\text{Mol} \cdot \text{cm})]$. Die experimentellen Kurven beziehen sich auf Zn-Tetrabenzporphyrin in Pyridin (a); 4,4', 4'', 4'''-Cu-Phthalocyaninnatriumtetrasulfonat in einer Mischung von 65 Gewichts-% Äthanol und 35 Gewichts-% H_2O (b), in einer Mischung von 8,65 Gewichts-% H_2SO_4 , 82,53 Gewichts-% Eisessig und 8,82 Gewichts-% H_2O nach Korrektur für 16% Assoziatgehalt des Farbstoffs gemäß Zit. 1 (c), in 10,29 molarer H_2SO_4 in H_2O (d), in 14,35 molarer H_2SO_4 in H_2O (e), in H_2SO_4 mit 5,69 Gewichts-% freiem SO_3 (f)

Auf Grund des eindimensionalen Elektronengasmodells lassen sich Lage und Struktur der Banden dieser Stoffe im Sichtbaren ermitteln¹. Für eine Berechnung des gesamten π -Elektronenspektrums ist eine verfeinerte Betrachtung notwendig, in der die Kopplung der π -Elektronenübergänge berücksichtigt wird. Eine solche Betrachtung ist im Falle des Farbstoffes P durchgeführt worden⁵. Auf Grund des zweidimensionalen Elektronengasmodells wurden zunächst die Bindungsabstände festgelegt und dann der Absorptionsverlauf berechnet, wobei die Sulfogruppen unberücksichtigt blieben; das berechnete Spektrum ist in Abb. 2b rechts dargestellt.

Die Betrachtung wurde nunmehr auf die Verbindung T und die Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ übertragen; im Falle der Protonierungsstufe $P(H^+)_2$, wo im Gegensatz zu den anderen Fällen zwei Isomere (Protonierung an den Stellen 1,2 oder 1,3 in Abb. 1,

rechts) in Betracht gezogen werden müssen, wurde zur Berechnung des Spektrums willkürlich nur die an den Stellen 1,3 protonierte Form zugrunde gelegt.

Im Falle der Verbindung T wurde vereinfachend angenommen, daß die Bindungen alle gleich lang wie die entsprechenden Bindungen in P sind; den C-C-Bindungen im Innenring wurde die Länge 1,39 Å zugeschrieben. Im übrigen wurde, wie in Zitat 5 näher beschrieben, vorgegangen. Das sich so ergebende Spektrum stimmt mit dem experimentellen Spektrum gut überein (Abb. 2a). Die beim Übergang von T nach P entstehende bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande hängt damit zusammen, daß die Elektronenwelle im obersten besetzten Zustand an den Stellen 1 bis 4 je einen Knoten hat, was im Falle des nächsthöheren Zustandes nicht zutrifft. Werden also an diesen Stellen die CH-Gruppen durch die elektronegativeren N-Atome ersetzt, so wird der letztere Zustand stärker stabilisiert als der erstere.

⁵ H. MARTIN, H. D. FÖRSTERLING und H. KUHN, *Tetrahedron* 19 (1963) Suppl. 2, S. 243.

Umgekehrt ist bei der Ermittlung der Lichtabsorption der Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ zu berücksichtigen, daß den protonierten N-Atomen eine größere Elektronegativität zuzuschreiben ist als den unprotonierten. Im zweidimensionalen Elektronengasmodell muß also der atomare Potentialtopf eines protonierten äußeren N-Atoms tiefer sein als der eines nicht-protonierten N-Atoms.

Mit a sei der Betrag bezeichnet, um den der Atompotentialtopf eines Heteroatoms tiefer ist als der eines Kohlenstoffatoms. Es wurde angenommen, daß die Tiefen a im Fall eines nichtprotonierten bzw. protonierten N-Atoms im Verhältnis der Werte stehen, die im eindimensionalen Elektronengasmodell den Heteroatom-Störungsparametern A der nichtprotonierten bzw. protonierten äußeren N-Atome zugeschrieben worden sind¹.

Zur Vereinfachung der Rechnung wurde weiter angenommen, daß die Wellenfunktionen der π -Elektronenzustände der protonierten Formen praktisch durch die Wellenfunktionen des Farbstoffes P ersetzt werden können. Die Änderung der Energiewerte beim Übergang von der nichtprotonierten Form zu den protonierten Formen wurde auf Grund der einfachen Störungstheorie berechnet. Ferner wurde angenommen, daß alle Übergangsmomente und Kopplungsintegrale im Falle der protonierten Formen gleich groß sind wie im Falle der unprotonierten Form. Diese Annahmen konnten durch Vergleich der Werte der Übergangsmomente und Kopplungsintegrale von P und T begründet werden.

Es ergeben sich dann für die Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$ und $P(H^+)_4$ die theoretischen Spektren in Abb. 2 c bis f. Die Formen der berechneten Absorptionsbanden in Abb. 2 sind nicht unabhängig davon, wie groß die Dämpfungskonstanten der Oszillatoren gewählt werden, die man in dem zugrunde gelegten Modell den einzelnen π -Elektronenübergängen zuordnet. Bekanntlich ergeben sich mit zunehmender Größe dieser Dämpfungskonstanten zunehmend breitere und niedrigere Banden; doch ist die Fläche, welche im Bereich einer Bande von der Absorptionskurve mit der Frequenzachse eingeschlossen wird, und damit die berechnete Oszillatorenstärke der Bande, unabhängig von der Wahl der Dämpfungskonstanten. In den in Abb. 2 betrachteten Fällen wurde allen Oszillatoren, die für die Banden im ultravioletten Bereich maßgebend sind, je derselbe Wert der Dämpfungskonstanten zugeschrieben, bei den Banden im sichtbaren Bereich die Hälfte [$P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$] bzw. ein Viertel [T, P, $P(H^+)_4$] dieses Wertes.

Der Vergleich der experimentellen und der berechneten Spektren in Abb. 2 zeigt, daß sich die Maxima der langwelligen Bande von P mit zunehmendem Protonierungsgrad nach längeren Wellen hin verschieben und daß diese Bande bei $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$ und $P(H^+)_3$ zwei Maxima besitzt. Die Größe der Verschiebung und der

Tabelle 1. Wellenlängen der Absorptionsmaxima λ_{max} und Oszillatorenstärken f von T, P, $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$ und $P(H^+)_4$

Molekül	Experimentell λ_{max} [m μ]	f	Theoretisch λ_{max} [m μ]	f
T	628	0,3	660	0,3
	433	1,4	450	2,2
	312	0,5	330	0,7
P	674	0,9	740	1,3
	345	2,0	340	2,6
	287		280	
$P(H^+)_1$	709	0,7	780	1,3
	683		760	
$P(H^+)_2$	726	0,9	810	1,2
	694		760	
	390	1,1	410	0,8
	330		360	
$P(H^+)_3$	293	1,3	330	1,7
	762	0,9	820	1,1
	738		790	
	410	0,5	400	0,6
$P(H^+)_4$	306	1,7	330	1,9
	769	1,1	820	1,1
	415	0,6	410	0,7
	307	2,1	380	
			320	1,8

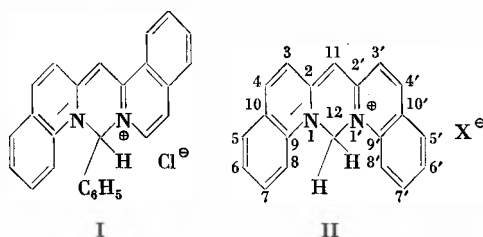
Aufspaltung werden von der Theorie richtig wiedergegeben; allerdings sind die berechneten Werte der Wellenlänge der Absorptionsmaxima um etwa 60 m μ größer als die gemessenen. Bei den experimentellen Spektren treten auf der kurzwelligen Seite der langwelligen Bande Nebenbanden auf, die als Schwingungsbanden zu deuten sind¹ und von der hier betrachteten Theorie, in der die Schwingung nicht berücksichtigt wird, naturgemäß nicht wiedergegeben werden. Die langwellige Ultraviolettbande von P wird von mehreren π -Elektronenübergängen hervorgerufen; diese Übergänge liegen so dicht beieinander, daß bei der angenommenen Dämpfung nur eine einzige breite Bande erscheint; bei den protonierten Formen liegen die entsprechenden Übergänge weiter auseinander und erscheinen daher bei gleicher Dämpfung als getrennte Banden, wobei die kürzerwellige die größere Intensität hat. Dieser Effekt wird bei den experimentellen Spektren tatsächlich beobachtet. Es ist bemerkenswert, daß nicht nur die Wellenlängen, sondern auch die Oszillatorenstärken der berechneten Banden mit denen der beobachteten Banden gut übereinstimmen (Tabelle 1). Im Bereich unterhalb 250 m μ treten in den gemessenen und berechneten Spektren weitere Banden auf; Lage und Intensität dieser Banden sind vom Protonierungsgrad nur wenig abhängig.

Die Tautomerie der Chinolinrotfarbstoffe

Von E. DALTROZZO, G. SCHEIBE und J. SMITS

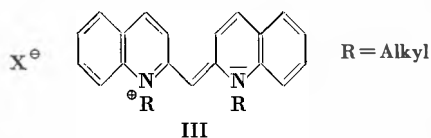
Physikalisch-Chemisches Institut und «Gruppe Strukturchemie» der Technischen Hochschule München

A. W. HOFMANN¹ berichtete 1887 über die Darstellung eines roten Farbstoffes aus «Steinkohlenteer-Chinolin» und Benzotrichlorid, der nach der Konstitutionsaufklärung^{2,3} als «Isochinolinrot» (I) bezeichnet wurde. Entsprechende Chinolinderivate erhielt G. SCHEIBE⁴ durch Umsetzung von Di-(2-chinolyl)-methan^{5,6,7} mit geeigneten Halogenverbindungen, wie z.B. Methylenjodid, 1,2-Dibromäthan, Benzalchlorid. Für den Grundkörper dieser Chinolinfarbstoffe (II) wurde als Trivialname «Chinolinrot» eingeführt.



Aus II geht die im folgenden verwendete Nomenklatur hervor.

Chinolinrot ist ein in Lösung leuchtend roter, auf Grund des starren Molekülgerüsts bereits bei Normaltemperatur (NT) intensiv orange fluoreszierender Farbstoff, der sich vom sogenannten Pseudoisocyanin (III) durch Verdrehung der beiden Chinolinsysteme aus der all-trans- in die di-cis-Konfiguration ableitet^{8,9}.



Für das Elektronenspektrum der Cyaninfarbstoffe ist charakteristisch, daß unter den Schwingungsübergängen der ersten Elektronenanregung der 0 → 0-Übergang die größte Intensität besitzt, d.h. bei dieser Anregung werden die Bindungen kaum gelockert (Franck-Condon-

Prinzip). Abb. 1 illustriert das am Beispiel des Chino-cyanins III.

Beim Absorptionsspektrum des Chinolinrots (Abb. 2) fällt auf, daß obige Gesetzmäßigkeit für die Farblande nicht erfüllt ist: der Schwingungsbande größter Intensität bei 18950 cm⁻¹ (in Äthanol, TT [Tiefemperatur]) ist eine Bande kleinerer Extinktion und kleinerer Halbwertsbreite bei 17575 cm⁻¹ (in Äthanol, TT) vorgelagert. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Spektrum der Abb. 2 nicht um das einer einzigen Molekülart handeln könne. Nachdem alle Reinigungsversuche (Umkristallisation, Chromatographie) ebenso wie die Verfolgung des Spektrums über einen pH-Bereich, in dem noch keine Reaktion mit Protonen bzw. Hydroxylionen erfolgt (8 > pH > 0) keine Änderung der Absorption ergaben, wurde das Vorliegen einer Tautomerie nach Gl. (1) als Erklärung erwogen.

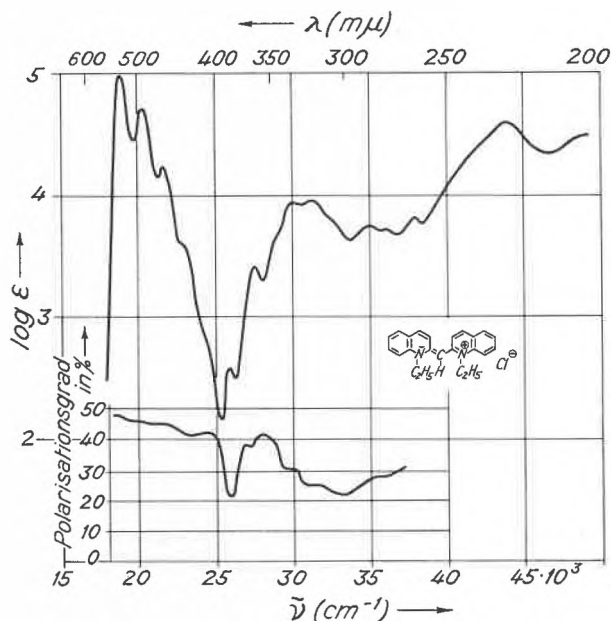
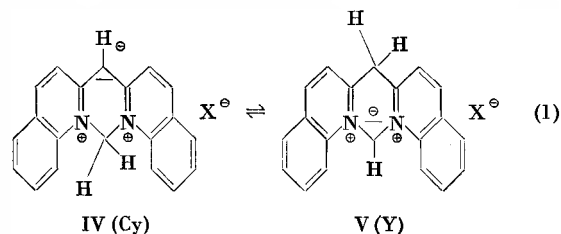


Abb. 1. Absorptions- und Polarisationspektren (AP) von Pseudoisocyanin in Äthanol ($c = 10^{-4}$ Mol/l), $T = -180^\circ\text{C}$. Bei diesen und den folgenden (Abb. 2, 6, 7, 11) Polarisationspektren handelt es sich immer um das Absorptions-Polarisations-Spektrum bezüglich Fluoreszenz

¹ A. W. HOFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887) 4.

² E. VONGERICHEN und L. KRANTZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 43 (1910) 128.

³ E. VONGERICHEN und W. HOMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45 (1912) 3446.

⁴ G. SCHEIBE und W. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59 (1926) 502.

⁵ G. SCHEIBE und E. ROSSNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 53 (1920) 2064.

⁶ G. SCHEIBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54 (1921) 786.

⁷ G. SCHEIBE und E. DALTROZZO in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. VI, edit. A. R. KATRITZKY, Academic Press, New York 1965.

⁸ G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* 52 (1939) 631.

⁹ G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 47 (1941) 73.

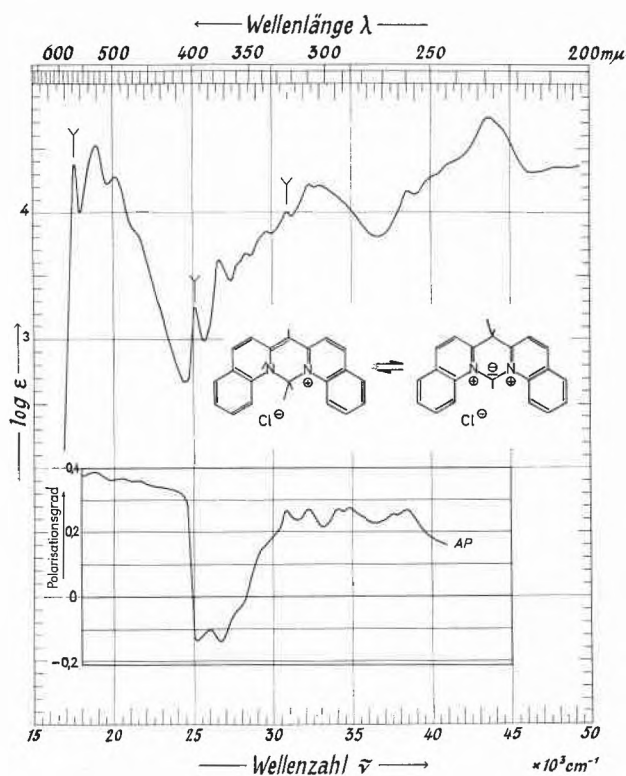


Abb. 2. Absorptions- und Polarisationspektren von Chinolinrot in Äthanol, $T = -180^\circ\text{C}$

Zur besseren Unterscheidbarkeit werden Form IV mit Cy (Cyanin) und Form V mit Y (Ylid) bezeichnet.

Im folgenden werden die an Chinolinrot und verschiedenen seiner Derivate mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen gefundenen Belege für die Richtigkeit der oben formulierten Prototropie beschrieben.

Lösungsmittelabhängigkeit

Abb. 3 und Tabelle 1 geben Beispiele für die Lösungs- mittelabhängigkeit des Prototropiegleichgewichtes (1). Tabelle 1 enthält neben spektraler Lage und relativen

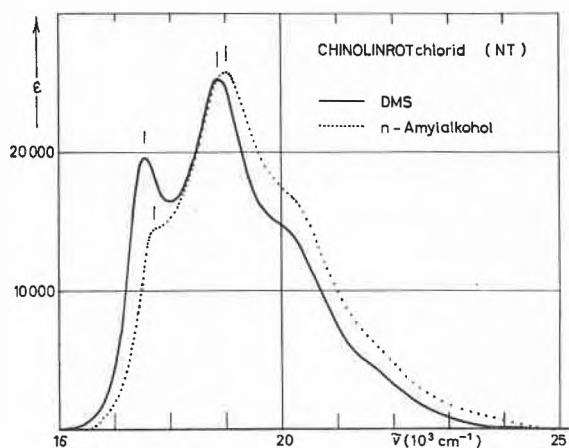


Abb. 3. Absorptionsspektren (erste Elektronenanregung) von Chinolinrot in *n*-Amylalkohol (.....) und Dimethylsulfoxid (—), $T = 20^\circ\text{C}$

Extinktionshöhen das Verhältnis K_p der integralen Absorption der $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsbande des ersten Elektronenübergangs von Cy und Y in verschiedenen Lösungsmitteln. Aus dem Absorptionsverhältnis K_p läßt sich nach $\Delta G = -RT \ln K_p$ der Energieunterschied ΔG der beiden Formen ermitteln (Tabelle 1). Diese Abschätzung ist zulässig, wenn für Cyanin- und Ylidform die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden ähnlich ist und das Übergangsmoment der ersten Elektronenanregung in der gleichen Größenordnung liegt.

Während in allen untersuchten Lösungsmitteln – mit sinkender Polarität des Lösungsmittels zunehmend – das Gleichgewicht auf der Seite von Cy (IV) liegt, verschiebt es sich bei der Adsorption des Farbstoffes auf Polyvinylalkohol-Folien auf die Seite des stärker polaren Y (Abb. 4).¹⁰

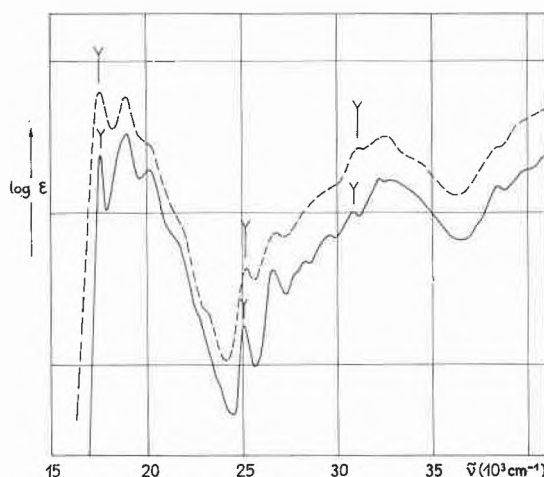


Abb. 4. Absorptionsspektren von Chinolinrot, (—) Spektrum in äthanolischer Lösung bei -180°C , (---) Spektrum des auf PVA-Folie adsorbierten Farbstoffes bei 20°C

Temperaturabhängigkeit

Mit sinkender Temperatur verschiebt sich Gleichgewicht (1) auf die Seite der stabileren Form IV (Cy). Aus der Temperaturabhängigkeit läßt sich mit Hilfe der oben angegebenen Näherung ΔH^0 zu $+500 \text{ cal/Mol}$ (in Äthanol) bestimmen ($T = 293^\circ\text{K} : K_p = 2,6$; $T = 160^\circ\text{K} : K_p = 5,0$).

Protonierung

Die Protonierung von Cy und Y führt zu derselben Verbindung; da Cy und Y verschiedene Energien ($\Delta G^0 \neq 0$) besitzen, ist ein Unterschied der pK -Werte der beiden Protonierungsreaktionen zu erwarten. Das Experiment bestätigt das: Bei Protonierung in Wasser sinkt die längstwellige Schwingungsbande von Cy (19200 cm^{-1} , NT) stärker als die von Y (17900 cm^{-1} , NT) ab. Gleichsinnig wie die Y-Bande bei 17900 cm^{-1}

¹⁰ J. KERN, Physikalisch-Chemisches Institut der TH München, unveröffentlicht.

Tabelle 1. Lage ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$), relative Extinktionshöhe (E_Y , E_{Cy}), Verhältnis der integralen Absorption der $0 \rightarrow 0$ -Schwungsübergänge der ersten Elektronenanregung und daraus bestimmter Energieunterschied der beiden prototropen Formen des Chinolinrots in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, $T = 20^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	Y ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ [cm^{-1}])	Cy ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ [cm^{-1}]) (log $\varepsilon_{0 \rightarrow 0}$)	E_Y	E_{Cy}	$K_P = \frac{\int \varepsilon_{Cy} d\tilde{\nu}}{\int \varepsilon_Y d\tilde{\nu}}$	ΔG^0 * [cal/Mol]
Chloroform (+ 1% Äthanol)	17600 (Sch)	18850 (4,41)	43 (Sch)	100	3,8	+ 800
Wasser	17900 (Sch)	19200 (4,43)	59 (Sch)	100	3,5	+ 750
<i>t</i> -Butanol	17800 (Sch)	19050 (Sch)	55 (Sch)	100	3,4	
<i>n</i> -Amylalkohol	17800 (Sch)	19000 (4,41)	56 (Sch)	100	3,4	
Äthanol 96prozentig	17800	19100 (4,43)	65	100	2,6	+ 550
Nitromethan	17900	19150 (4,43)	66	100	2,6	
Benzonitril	17650	18900 (4,39)	70	100	2,2	+ 450
N,N-Dimethylformamid (DMF)	17675	18950 (4,41)	72	100	2,1	
Dimethylsulfoxid (DMS)	17550	18850 (4,39)	76	100	1,8	+ 350

* Das Vorzeichen ist bezogen auf den Übergang Cyanin $\rightarrow$ Ylid.

verändert sich hier wie bei der Lösungsmittelabhängigkeit die Schwingungsbande bei 25600 cm^{-1} (H_2O , NT). Protonierung in Äthanol ergibt analoge Verhältnisse.

Der pK -Unterschied der beiden Tautomeren läßt sich daraus zu 0,1 bis 0,2 pK -Einheiten (ΔG^0 in $\text{H}_2\text{O} \sim 0,2$ kcal/Mol) bestimmen. Danach sind die aus der Lösungsmittelabhängigkeit erhaltenen ΔG^0 -Werte zu groß, d. h. die angewandte Näherung liefert einen zu geringen Anteil der Ylidform am Gleichgewicht. Dieses Ergebnis ist nach Abb. 5 zu erwarten, aus der hervorgeht, daß bei der Ylidform die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden im Vergleich zur Cyaninform zuungunsten des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs verschoben ist. Die Reihenfolge der Lösungsmittel in Tabelle 1 wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Die Bestimmung des Absolutwertes der beiden pK -Werte ist wegen der zur Protonierung erforderlichen hohen H^+ -Konzentration ($pH < -1,0$) mit einem relativ großen Fehler behaftet; für wässrige Lösung erhält man $pK(\text{Cy}) = -1,3$, $pK(\text{Y}) = -1,4$ ($\pm 0,3$). Der pK -Unterschied zwischen Cy und Y ist so gering, daß bei NT das acidere Y schon vor der vollständigen Protonierung von Cy ebenfalls mit Protonen beladen wird. Bei tiefer Temperatur erfolgt wegen der positiven Wärmetönung ($-\Delta H^0$) die Protonierung bereits bei größeren pH -Werten, außerdem liegen bei tiefer Temperatur die beiden Protonierungsgleichgewichte so weit auseinander, daß bei geeigneten H^+ -Konzentrationen im langwelligen Spektralbereich das Spektrum von Y übrigbleibt (Abb. 5).

Da saure Chinolinrotlösungen in 12-Stellung Photooxydation erleiden, muß die Protonierung im Dunkeln oder in sauerstofffreiem Lösungsmittel durchgeführt und verfolgt werden.

Chinolinrotderivate ohne Tautomerie

Der Vergleich spektroskopischer Daten des Chinolinrots mit denen von Chinolinrotderivaten, die nur in der Cyaninform auftreten, liefert weitere Beweise für die Tautomerie $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$. Bei dem durch Quaternierung des Di-(2-chinoly)-methans mit 1,2-Dibromäthan entstehenden 7-Ring-Farbstoff (VI) ist die Ausbildung der Ylidform nicht möglich: deshalb ist auch der längstwellige Schwingungsübergang der intensivste. Er liegt bei 19200 cm^{-1} (TT, Äthanol), also kaum verschoben gegenüber der Cyaninform des Chinolinrots ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18950\text{ cm}^{-1}$ in Äthanol, TT).

Das Polarisationspektrum (AP)¹¹ zeigt, daß im Abstand von 12200 bzw. 13300 cm^{-1} vom $0 \rightarrow 0$ -Übergang der ersten Elektronenbande ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 19200\text{ cm}^{-1}$) zwei parallel polarisierte Banden (31400 und 32500 cm^{-1}) mit ähnlich großem Polarisationsgrad, wie er für die Farbbande gefunden wird, folgen. Dazwischen liegt eine senkrecht polarisierte Bande ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 27000\text{ cm}^{-1}$); eine dem Ylidübergang bei 25100 cm^{-1} (Äthanol, TT) entsprechende Absorption fehlt (Abb. 6).

¹¹ Meßmethodik, s. F. DÖRR und M. HELD, *Angew. Chem.* 72 (1960) 287.

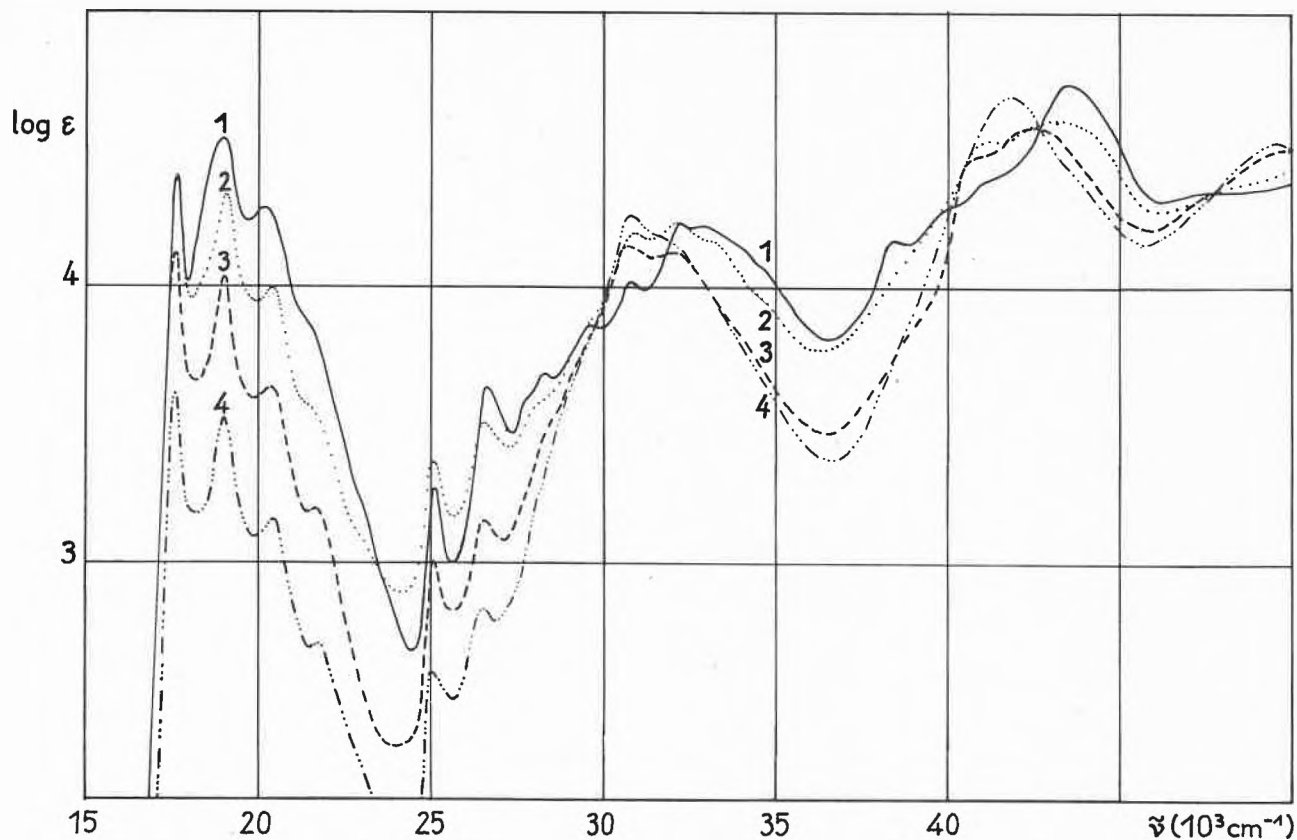


Abb. 5. Protonierung von Chinolinrot, Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der H^+ -Konzentration; $C_F = 10^{-4} \text{ m}$, $T = -130^\circ\text{C}$, (1) ohne Säure, (2) $4,12 \text{ m } H_2SO_4$ ($\cong 22 \text{ Vol.-%}$), (3) $4,40 \text{ m } H_2SO_4$ ($\cong 23,5 \text{ Vol.-%}$), (4) $4,69 \text{ m } H_2SO_4$ ($\cong 25 \text{ Vol.-%}$)

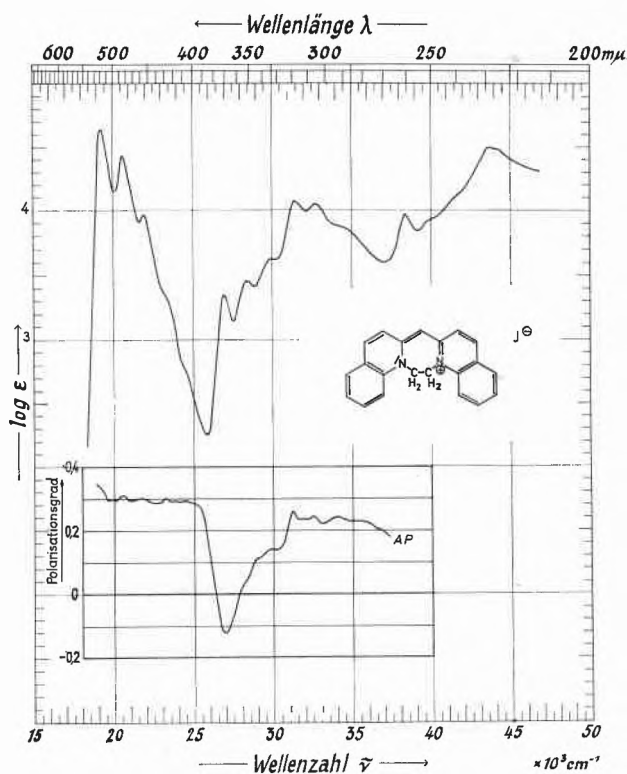


Abb. 6. Absorptions- und Polarisationspektren des 7-Ring-Chinolinrots VI in Äthanol bei -180°C

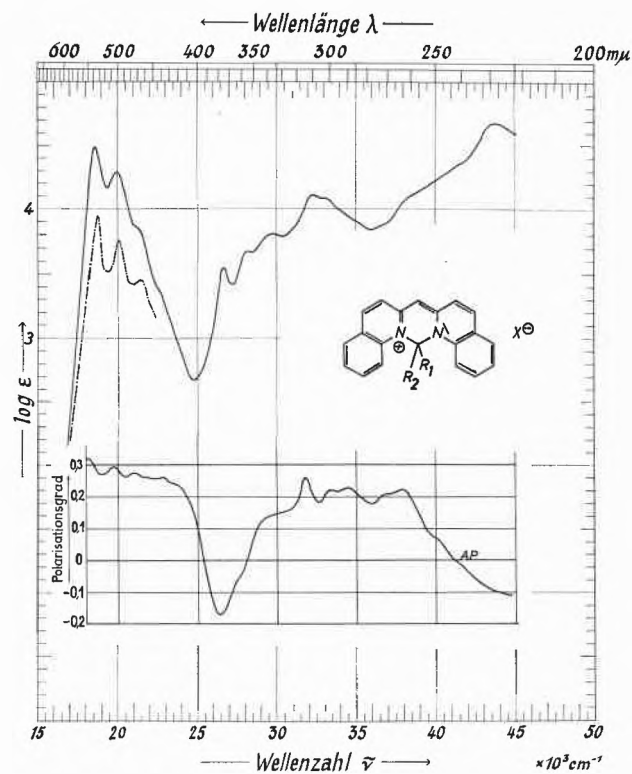
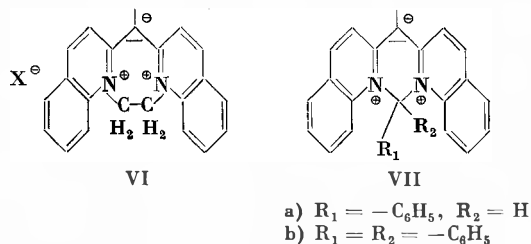


Abb. 7. Absorptions- und Polarisationspektren des 12-Phenylchinolinrots in Äthanol (— $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$) bei -180°C , $X = J$, und Absorptionsspektrum des 12,12-Diphenylchinolinrots in Diphenyldichlormethan (--- $R_1 = R_2 = C_6H_5$) bei 20°C , $X = Cl$

Abb. 7 zeigt Absorptions- und Polarisationspektrum des 12-Phenylchinolinrots (VIIa), das durch Umsetzung von Di-(2-chinolyl)-methan mit Benzalchlorid gewonnen wird.



Dieser Farbstoff tritt wie VI nur in der Cy-analogen Form auf ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18600 \text{ cm}^{-1}$ in Äthanol, TT). Ursache dafür dürften weniger elektronische als sterische Gründe sein: bei sp^2 -bastardisiertem C12 (trigonal eben), wie er für die Ylidform angenommen werden muß, ist die sterische Hinderung zwischen den H-Atomen in 8,8'-Stellung der Chinolinringe und dem Benzolring (auch bei dessen senkrechter Stellung zur Molekülebene; Dicke des Benzolrings: $\sim 3,6 \text{ \AA}$) zu groß.

Um diese Interpretation zu sichern, wurde auch die Verbindung, in der beide H-Atome des C12 durch Phenylreste ersetzt sind, vermessen. Die Darstellung dieser äußerst solvolyseempfindlichen Substanz (VIIb) gelingt durch Umsetzung von Diphenyldichlormethan mit Di-(2-chinolyl)-methan. Die Farbbande stimmt mit der von VIIa überein ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18800 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 20100 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 21400 \text{ cm}^{-1}$ in $(C_6H_5)_2CCl_2$, NT). Die ausgeprägtere Schwingungsstruktur ist eine Folge der gegenüber Äthanol verringerten Solvatisierungsfähigkeit des Diphenyldichlormethans (Abb. 7).

Das Polarisationspektrum von VIIa weist wie bei IV im Abstand von 13500 cm^{-1} vom $0 \rightarrow 0$ -Übergang der ersten Elektronenbande ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18600 \text{ cm}^{-1}$) bei 32100 cm^{-1} den $0 \rightarrow 0$ -Übergang einer zur ersten Bande parallelen Absorption mit praktisch gleichem Wert des Polarisationsgrades aus; der dazwischen liegende Elektronenübergang ist wieder senkrecht polarisiert ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 26600 \text{ cm}^{-1}$).

Analoges ergibt sich aus den Polarisations- und Absorptionsspektren von Halogenderivaten des Chinolinrots; z.B. findet man beim 12-Bromchinolinrot wieder wie bei VI und VII im Abstand von 13350 cm^{-1} von der $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsbande der Farbbande ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 17950 \text{ cm}^{-1}$ in Äthanol, TT) den $0 \rightarrow 0$ -Übergang (31300 cm^{-1} , Äthanol, TT) eines parallel polarisierten Elektronensprungs gleich großen Polarisationsgrades.

Bei diesem immer im Abstand von $13400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ zur ersten Bande folgenden, parallel polarisierten Elektronenübergang dürfte es sich um den zweiten Rydberg-Übergang¹² handeln. Bei exakter Erfüllung der Wasserstoffregel¹² müßte der Abstand 15200 cm^{-1} betragen.

Der Vergleich der Polarisationspektren der nur in der Cyaninform vorkommenden Chinolinrotderivate mit dem des Chinolinrots gestattet neben der schon aus Lösungsmittelabhängigkeit und Protonierung getroffenen Zuordnung der Schwingungsbande bei 25200 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ der zweiten Elektronenanregung) zur Ylidform auch die der – im Abstand von 13325 cm^{-1} zur $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsbande bei 17575 cm^{-1} folgenden – Bande bei 30900 cm^{-1} (zweiter Rydberg-Übergang von Y).

Für die Richtigkeit dieser Zuordnung spricht auch das gemeinsame Anwachsen dieser drei Banden im Spektrum des auf PVA-Folien adsorbierten Farbstoffs (Abb. 4). In Abb. 2 und 4 sind diese zur Ylidform des Chinolinrots gehörigen Banden mit Y gekennzeichnet.

Dem zweiten Rydberg-Übergang der Cyaninform des Chinolinrots entspricht die Bande bei 32300 cm^{-1} ($32300 - 18950 = 13350$) (vgl. dazu Abb. 2).

Das deprotonierte Chinolinrot

Jede der beiden tautomeren Formen besitzt eine CH_2 -Brücke, die auf Grund der mit ihr verbundenen Reste noch eine gewisse Acidität zeigen sollte. Tatsächlich gelingt es mit Basen, wie z.B. LiH in THF/DMF oder alkoholischer NaOH, ein Proton abzuspalten und das nach außen neutrale VIII zu isolieren. Solvatochromie und die Verwaschung der Feinstruktur der ersten Elektronenbande deuten auf einen Ladungstransferprozeß

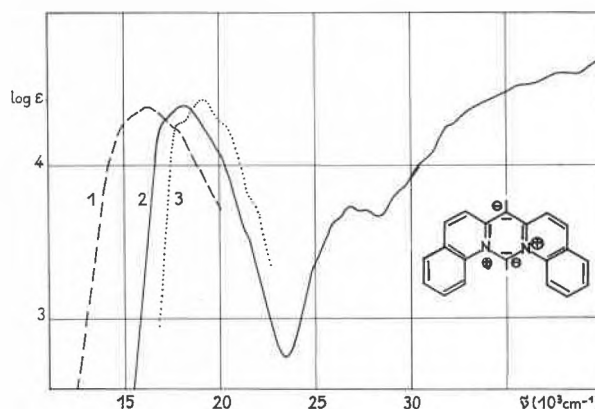
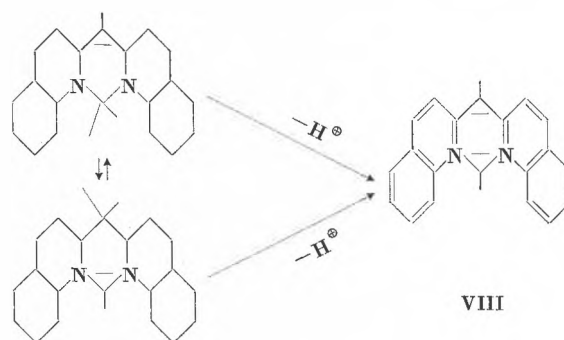


Abb. 8. Absorptionsspektren des deprotonierten Chinolinrots VIII, (1) in N,N-Dimethylformamid (DMF), (2) in Methanol/Methanolat, (3) Spektrum des Chinolinrots in Methanol, erhalten durch Protonierung von VIII, $T = 20^\circ\text{C}$

¹² G. SCHEIBE und D. BRÜCK, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 54 (1950) 403; G. SCHEIBE, D. BRÜCK und F. DÖRR, *Chem. Ber.* 85 (1952) 867; G. SCHEIBE, *Chimia* 15 (1961) 10.

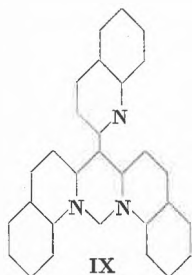
hin (Abb. 8). Über die Oxidation dieses Systems zum Radikalkation und zum Dikation wird an anderer Stelle berichtet.

Der Einfluß induktiver und konjugativer Effekte auf die Gleichgewichtslage

a) Induktive Effekte

Substitution der H-Atome in 3,3'-Stellung durch Methylgruppen verschiebt das Prototropiegleichgewicht (1) auf die Seite der Cyaninform, die Absorption beider Formen kurzwellig ($\Delta E = 200 \text{ cm}^{-1}$).

Das chromophore System des «Trichinolinrots» IX ist identisch mit dem des Chinolinrots, da der dritte Chinolinring – wie beim Tri-(2-chinoly)-methan – aus sterischen Gründen (Hinderung mit den H-Atomen in 3,3'-Stellung) senkrecht zur Ebene des mesomeren Systems steht. Substitution des H-Atoms in 11-Stellung durch den Chinolinrest kann sich also lediglich einer induktiven Beeinflussung des Chinolinrotsystems auswirken.



Das Prototropiegleichgewicht verschiebt sich auf die Cyaninseite, die erste Elektronenbande von Ylid- (17600 cm^{-1} in Äthanol, NT) und Cyanin-Form (18800 cm^{-1} , Äthanol, NT) rücken nach längeren Wellen. Im kurzwelligen Teil wird das Absorptionsspektrum des Chinolinrotchromophors von der geringfügig (200 cm^{-1}) bathrochrom verschobenen Absorption ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}: 31275 \text{ cm}^{-1}$, $1 L_b$) des am konjugativen System nicht beteiligten dritten Chinolinringes überlagert.

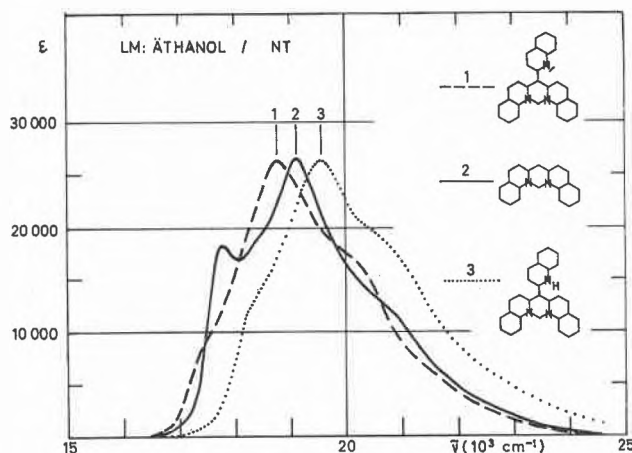
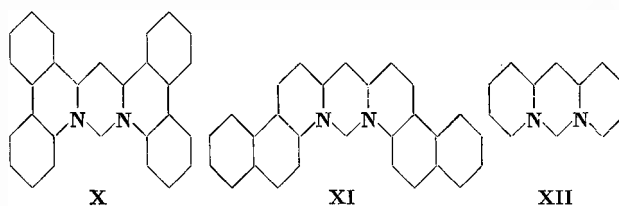


Abb. 9. Absorptionsspektren (erste Elektronenanregung) von: (1) 11-Chinolinylchinolinrot (= Trichinolinrot), (2) Chinolinrot und (3) 11-Chinoliniumchinolinrot; in Äthanol, $T = 20^\circ \text{C}$

Durch Protonierung dieses Chinolinringes kehrt sich das Vorzeichen des induktiven Effektes um (Chinolin + I, Chinolinium – I): die Farbbanden beider Tautomeren werden gegenüber der unsubstituierten Verbindung hypsochrom verschoben ($Y: \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18500 \text{ cm}^{-1}$ [Sch], $Cy: \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 19600 \text{ cm}^{-1}$, in Äthanol). Das Prototropiegleichgewicht wird durch die Protonierung etwas auf die Ylidseite verschoben, bleibt aber immer noch weiter als beim unsubstituierten Chinolinrot auf der Cyaninseite (Abb. 9).

b) Konjugative Effekte (benzologe Chinolinrotfarbstoffe)

Die beim Chinolinrot aufgezeigte Tautomerie tritt auch bei den entsprechenden Verbindungen des Phenanthridins [«Phenanthridinrot» X]¹³ und 5,6-Benzochinolin [«5,6-Benzochinolinrot» XI]¹³ auf.



Beim Phenanthridinrot ist das Gleichgewicht bereits soweit auf die Seite der Cyaninform verschoben, daß es sich bei tiefer Temperatur infolge der negativen Wärmetönung der Umwandlung Cyanin $\rightarrow$ Ylid ($+\Delta H$) völlig auf die Cy-Seite verlagert. Abb. 10 zeigt das Verschwinden der langwelligen Inflexion bei Tieftemperatur. Daß es sich bei dieser langwelligen Inflexion im NT-Spektrum um den 0-0-Übergang der Ylidstruktur handelt, zeigt auch der Vergleich mit der Absorptionskurve des 12-Phenylphenanthridinrots, das aus den für das entsprechende 12-Phenylchinolinrot diskutierten sterischen Gründen nur in der Cyaninform vorliegen kann.

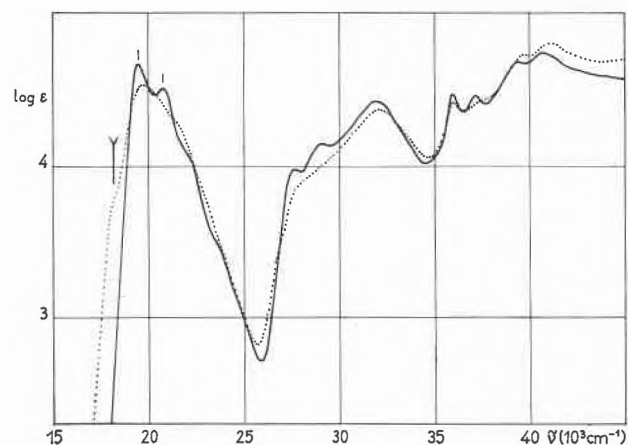


Abb. 10. Absorptionsspektren von Phenanthridinrot in Äthanol, (—) bei -180°C , (....) bei 20°C

¹³ F. K. v. AMMON, Diss. TH München, 1944.

¹⁴ H. J. FRIEDRICH, W. GÜCKEL und G. SCHEIBE, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1378.

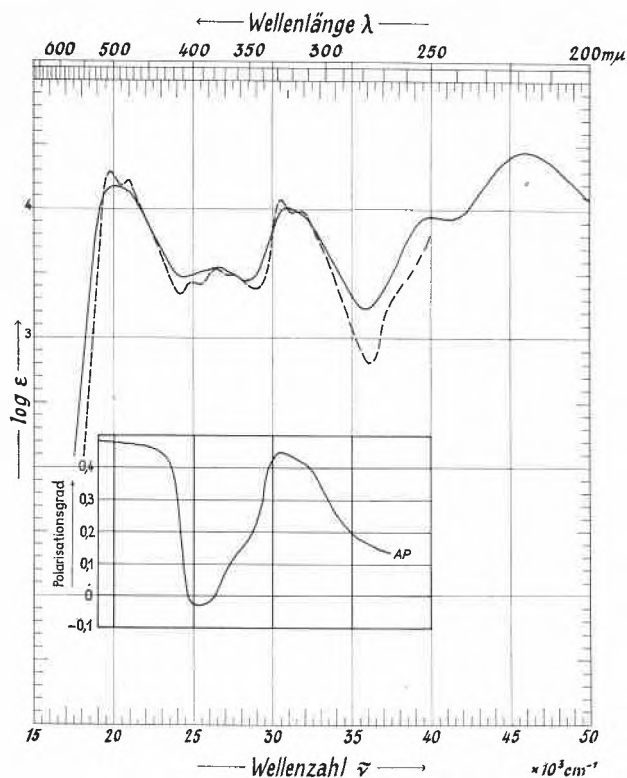


Abb. 11. Absorptions- und Polarisationspektren von Pyridinrot in Äthanol, (—) $T = 20^\circ\text{C}$, (---) $T = -180^\circ\text{C}$

Anellierung eines Benzolringes in 5,6-Stellung des Chinolinrots (XI) verschiebt das Tautomeriegleichgewicht ebenfalls – aber weniger als bei X – auf die Cy-Seite. Das Pyridinderivat [«Pyridinrot» XII]¹⁴ tritt in Lösung nur in der Cyaninform auf, wie Lösungsmittelunabhängigkeit des Absorptionsspektrums, der einfache Verlauf des Polarisationspektrums und die ähnliche Struktur des Absorptionsspektrums der entsprechenden 7-Ring-Verbindung¹⁵ zeigen (vgl. Abb. 11).

Den beim Chinolinrot aufgezeigten zweiten Rydberg-Übergängen entspricht im Phenantridinrot derjenige bei 32200 cm^{-1} (Abstand zum 0-0-Übergang der ersten Elektronenanregung 12600 cm^{-1}), im Pyridinrot die Bande bei 30400 cm^{-1} (Abstand: 10600 cm^{-1}).

Ergebnisse der HMO-Rechnungen *

LCAO/MO-Rechnungen in der Hückelschen Näherung (HMO) geben die erste Anregungsenergie für die Cyaninform der verschiedenen Chinolinfarbstoffe gut wieder (Tabelle 2). Für die Ylidform gibt die HMO-Rechnung lediglich den im Vergleich zur Cyaninform höheren Energieinhalt (kleinere Delokalisierungsenergie) und die leichtere Elektronenanregung richtig wieder.

* Die Werte wurden mit $\alpha_N = \alpha_C + 1,5\beta$ und $\beta_{NC} = \beta_{CC} = \beta$ berechnet; eine Parameter-Justierung an spektroskopischen Daten wurde nicht vorgenommen.

¹⁵ I. LEUBNER, Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut der TH München, 1963.

Tabelle 2. Vergleich der spektroskopisch ermittelten und der HMO-berechneten $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregungsenergien für die Cyaninform verschiedener Chinolinrotfarbstoffe. $\alpha_N = \alpha_C + 1,5\beta$, $\beta_{NC} = \beta_{CC} = \beta$

	$\pi \rightarrow \pi^*$, exp. $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} [\text{cm}^{-1}]^+$	$\pi \rightarrow \pi^*$, ber. E_π	E_π^*	$\Delta E [\beta]$	$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} [\text{cm}^{-1}]$	
	19100 (NT) 18950 (TT)	$\alpha + 0,359\beta$	$\alpha - 0,373\beta$	0,732	19100	++
	20000 (NT) 19800 (TT)	$\alpha + 0,246\beta$	$\alpha - 0,594\beta$	0,840	21900	
	19700 (NT) 19500 (TT)	$\alpha + 0,428\beta$	$\alpha - 0,367\beta$	0,795	20700	
	17800 (NT)	$\alpha + 0,289\beta$	$\alpha - 0,389\beta$	0,678	17700	

⁺ In Äthanol; NT = Normaltemperatur-, TT = Tieftemperatur-Spektrum (100°K).

⁺⁺ Die Werte dieser Spalte sind mit $0,732\beta = 19100\text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 74,5\text{ kcal/Mol}$) berechnet.

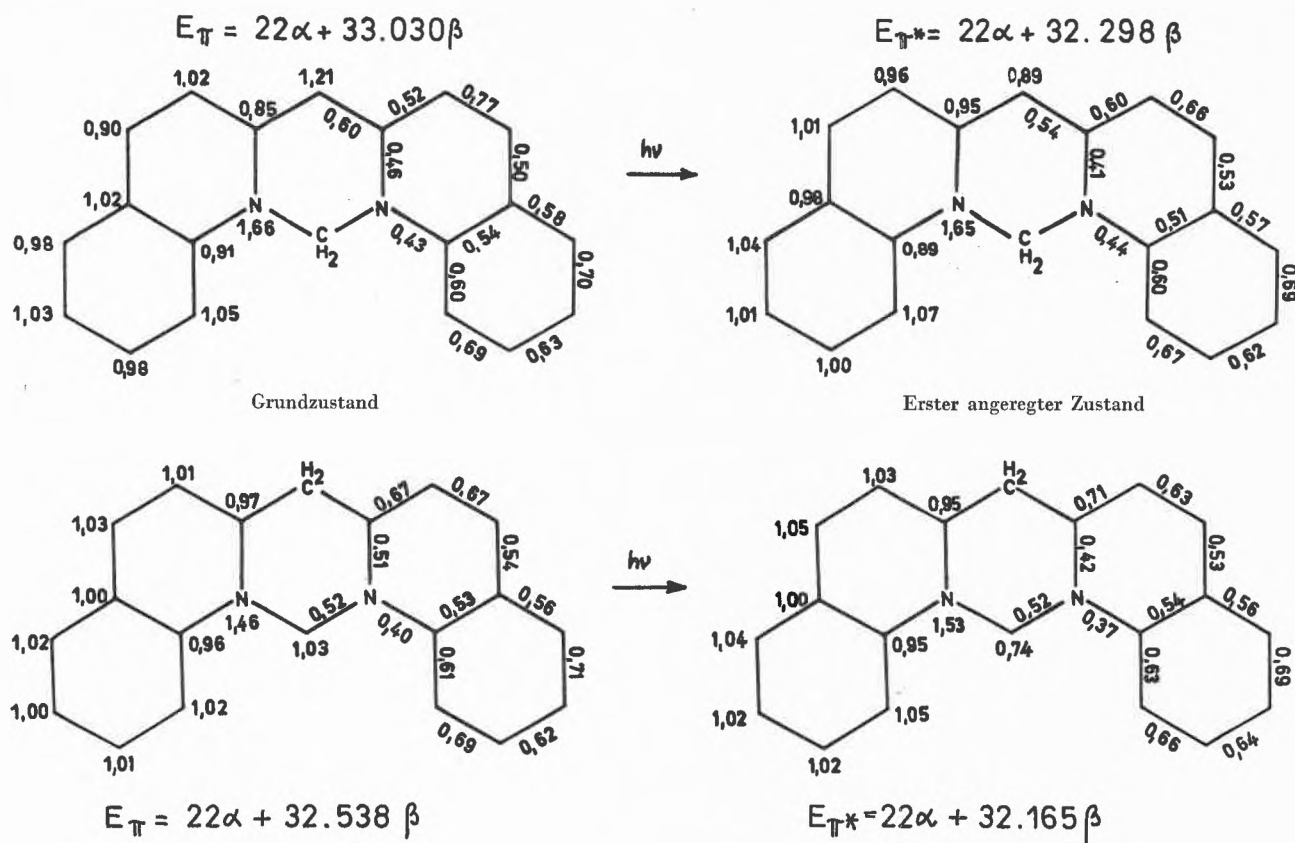


Abb. 12. HMO-Diagramme der beiden Tautomeren des Chinolinrots für Grund- und ersten angeregten Zustand (π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen)

Abb. 12 zeigt die HMO-Diagramme für Grund- und angeregten Zustand, Abb. 13 die π -Elektronendichte und Knotenverteilung im obersten besetzten und untersten unbesetzten Energieniveau beider Formen des Chinolinrots.

Die danach zu erwartende Elektronendichteabnahme am Brücken-C-Atom bei der ersten Elektronenanregung läßt sich für die Cyaninform experimentell aus der Abhängigkeit der Fluoreszenz vom pH-Wert¹⁶ nachweisen: Die Protonierung im ersten angeregten Zustand erfordert höhere H^+ -Konzentration als im Grundzustand: $pK(Cy^*) < pK(Cy)$ ¹⁷.

Herrn Dr. G. HOHLNEICHER danken wir für die Durchführung der HMO-Rechnungen am Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Stiftung sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

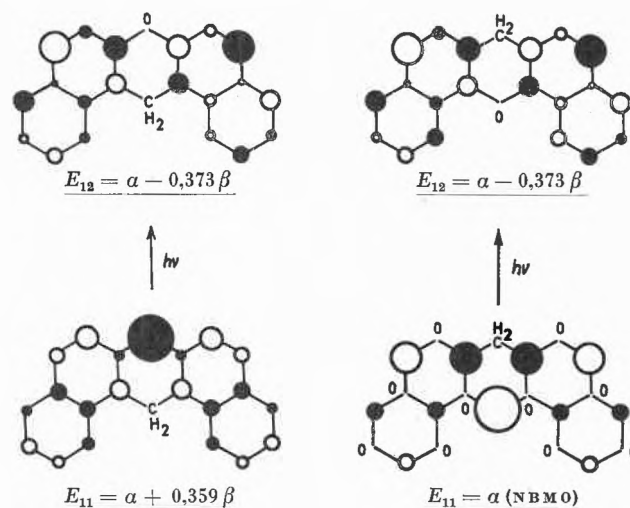


Abb. 13. Schematische Darstellung der π -Elektronenverteilung im obersten besetzten (ψ_{11}) und untersten unbesetzten (ψ_{12}) MO für die beiden Tautomere des Chinolinrots. Dunkle und helle Kreise symbolisieren das Vorzeichen der Eigenfunktion (ψ_{11} bzw. ψ_{12})

¹⁶ Methode von TH. FÖRSTER und A. WELLER; Literaturzusammenstellung: R. M. NOYES und A. WELLER in A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Band VIIIb, John Wiley, New York 1963.

¹⁷ E. DALTROZZO, Diss. TH München 1965.

Photochemie der Farbstoffe, IV: Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand

Von G. EIGENMANN

Zentrale für Applikationstechnik, CIBA Aktiengesellschaft, Basel

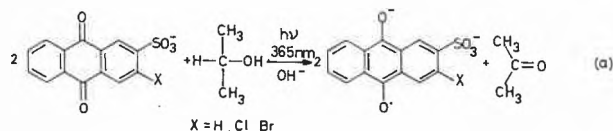
I. Einführung

Im Zusammenhang mit der Abklärung der Wirkungsweise von celluloseschädigenden Küpenfarbstoffen wurde von WELLS¹ die Photooxydation von Alkoholen mittels 2-Anthrachinonsulfosäure als Modells substanz untersucht. Der Primärvorgang der Reaktion wurde als eine H-Abstraktion gedeutet. Eine Untersuchung der Photoreduktion derselben Substanz in Gegenwart von Aminen² zeigte, daß in diesem Falle die Primärreaktion nicht eine H-Abstraktion, sondern ein e-Transfer vom Amin zum photochemisch angeregten Zustand des Anthrachinonderivats ist. Keine dieser Arbeiten lieferte jedoch Schlüsse über die Natur des photochemisch angeregten Zustandes, d. h. über die Frage, ob es sich dabei um die Reaktion eines Singulettzustandes oder die eines Triplettzustandes handelt. BRIDGE und PORTER³ untersuchten dieses System mittels der Methode der Blitzphotolyse, konnten jedoch außer dem Semichinonradikal des Anthrachinonderivates keine weiteren Zwischenprodukte nachweisen.

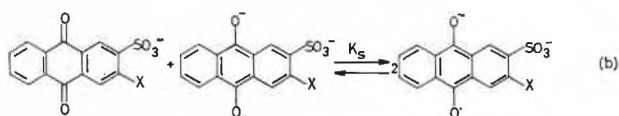
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, auf indirektem Wege Aufschluß über die Natur des photochemisch-reaktiven Zustandes dieser Anthrachinonderivate zu erhalten sowie die Beeinflussung der Reaktivität durch Halogen-Substitution zu untersuchen.

II. Resultate

Mit Hilfe der in Abb. 6 beschriebenen Apparatur wurde die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium sowie dessen 3-Chlor- und 3-Brom-Derivate in sodaalkalischer Lösung, in Gegenwart von Isopropylalkohol als H-Donator, untersucht.



Die Konzentrationen der Anthrachinonderivate wurden so gewählt, daß bei monochromatischer Anregung bei 365 nm zwischen 90 und 100% des einfallenden Lichtes absorbiert wurde. Prinzipiell steht das dabei primär gebildete Semichinonradikal im Gleichgewicht mit der Leukoform und der Oxyform.



Die Semichinonbildungskonstanten, K , der untersuchten Substanzen wurden auf potentiometrischem Wege⁴ bestimmt. Es zeigte sich, daß die Größe der Konstanten so war, daß mit den gewählten Konzentrationen während der ersten Prozente der Photoreaktion das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des Semichinons lag, so daß weniger als 1% des reduzierten Anthrachinons als Leukoform vorlag. Die Leukoform wurde daher vernachlässigt, und die Quantenausbeute wurde nur für die Bildung des Semichinonradikals bestimmt. Dadurch ergab sich eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung. Aus einem Vergleich der Absorptionsspektren des chemisch und photochemisch reduzierten Systems zeigte sich ebenfalls, daß am Anfang der Photoreduktion praktisch nur das Semichinonradikal in der Lösung vorlag, sofern die Konzentration des Anthrachinonderivates am Anfang genügend hoch gewählt

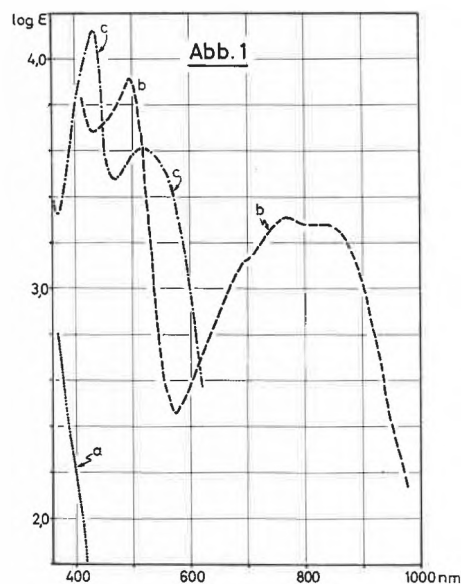


Abb. 1. Absorptionsspektren von Anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung, a) Langwellige Absorptionsflanke der Oxy-Form. b) Semichinonradikalion, durch partielle Reduktion mit Natriumdithionit oder durch Photoreduktion. c) Leukoform, durch vollständige Reduktion mit Natriumdithionit

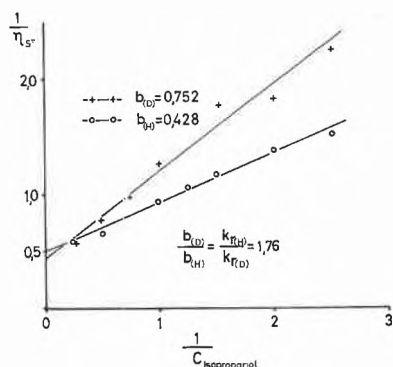


Abb. 2. Photoreduktion von Anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium. Quantenausbeute der Semichinonbildung

Anthrachinon	C = 0,001 Mol/l
Isopropanol	C = 0,4 ... 4 Mol/l
Natriumcarbonat	C = 0,01 Mol/l
Temperatur	25 °C
—○—○—	Reaktion mit Isopropanol
—+—+—	Reaktion mit <i>l</i> -d-Isopropanol

wurde. In verdünnten Lösungen ist der Anteil der Leukoform im Reduktionsgemisch größer und im Absorptionsspektrum deutlich festzustellen. Das Semichinonradikal weist neben der scharfen Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet eine breitere im nahen Infrarot bei 770 nm auf, welche für Semichinonradikationen charakteristisch ist.

a) Quantenausbeuten

In den Abbildungen 2 und 3 sind die reziproken Werte der Quantenausbeuten, η_r , gegen die reziproke Konzentration an Isopropanol aufgetragen.

Diese Art Darstellung erlaubt es, aus der Neigung der erhaltenen Geraden das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der reaktionslosen Desaktivierung des angeregten Zustandes, $k_{d, \text{gem.}}$, und der Geschwindigkeit der H-Abstraktionsreaktion zu errechnen. Die eingetragenen Meßpunkte sind Mittelwerte von je drei Messungen. Die Neigung der eingezeichneten Geraden wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Extrapolation zum Wert $= 1/c = 0$ ($c = \infty$) ergibt den höchsten möglichen Wert der Quantenausbeute des untersuchten Systems. Für diese Grenzwerte der Quantenausbeute ergaben sich folgende Werte:

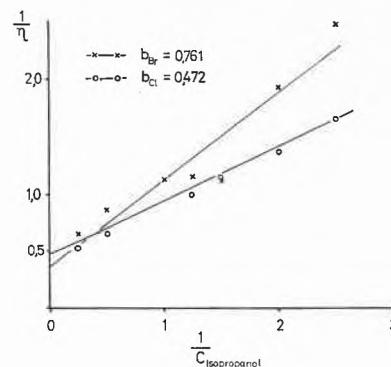


Abb. 3. Photoreduktion des 3-Chlor- und des 3-Brom-Derivats, Quantenausbeute der Semichinonbildung. Konzentrationen wie Abb. 2, Reaktion nur mit Isopropanol

—○—○—	3-Chloranthrachinon-2-sulfosaures Natrium
—x—x—	3-Bromanthrachinon-2-sulfosaures Natrium

- Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Isopropanol: 2,01
- Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Deuteroisopropanol: 2,27
- 3-Chlor-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Isopropanol: 2,14
- 3-Brom-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Isopropanol: (2,89)

Mit Ausnahme des letzten Wertes liegen alle drei um den Wert 2, d. h., im Grenzfall werden pro absorbiertes Lichtquant zwei Moleküle des Semichinonradikals gebildet.

b) Desaktivierungsgeschwindigkeit

Unter der Annahme des vereinfachten Reaktionsschemas (Abb. 4) läßt sich die Summe der Geschwindigkeiten der reaktionslosen Desaktivierung nach bekannten Methoden⁵ wie folgt errechnen:

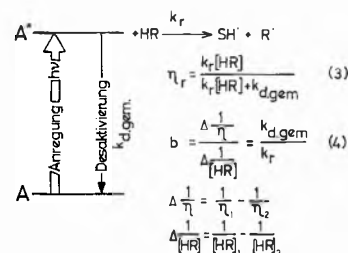


Abb. 4

Tabelle 1. Zusammenstellung der Meßdaten der Anthrachinonderivate

	Absorptionsspektren in 0,02-n NaOH				Semichinon				Leukoform				Desaktivierung $k_{d, \text{gem.}}$ (s ⁻¹)	K_s
	λ_{max}	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2		
Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium	496	8660	770	2140	430	13600	518	4080	1,7 ... 12 × 10 ⁷	10,1/25°				
3-Chlor-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium	508	7240	786	1520	437	15150	532	3850	1,9 ... 13 × 10 ⁷	15,8/50°				
3-Brom-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium	510	7940	786	1430	439	15150	532	3900	3,0 ... 21 × 10 ⁷	18,2/50°				

Genauigkeit der ϵ : etwa $\pm 3\%$

Die Quantenausbeute der Photoreaktion, η_r , ergibt sich nach Gl. (3) durch das Verhältnis der Anzahl der angeregten Moleküle, welche mit HR reagieren, und der Gesamtzahl der angeregten Moleküle. Durch Umformen

erhält man daraus Gl. (4), wobei der Bruch $\frac{\Delta \frac{1}{\eta}}{\Delta \frac{1}{[R]}}$

Neigung der Geraden der Abb. 2 und 3 proportional ist. Da jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, nur die Hälfte der Semichinonradikationen direkt auf photochemischem Weg gebildet werden, entspricht die doppelte Neigung ($= 2b$) dem Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeiten. Daraus ergibt sich:

$$k_{d, \text{gem.}} = 2b \cdot k_r \quad (\text{S}).$$

Die Werte für die Neigung (b) für die drei Anthrachinonderivate sind aus den Abbildungen 2 und 3 ersichtlich.

Zur Berechnung der Desaktivierungsgeschwindigkeit, $k_{d, \text{gem.}}$, ist die Kenntnis der Geschwindigkeit der Reaktion des angeregten Zustandes mit einem Isopropanolmolekül nötig. Da wir diese auf direktem Wege nicht bestimmen konnten, wurde sie aufgrund folgender Annahmen abgeschätzt:

Als größtmöglicher Wert von k_r kann die Geschwindigkeit angenommen werden, die sich bei einer nur diffusionskontrollierten Reaktion ergäbe. Das würde heißen, daß eine Reaktion bei jeder Kollision eines angeregten Anthrachinonmoleküls mit einem Isopropanolmolekül zustande käme. Nach CALDIN⁶ entspricht dies in wäßriger Lösung bei 25°C einer Geschwindigkeit $k_{dif} = 7 \cdot 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Für die gleiche Größe nehmen MOORE, HAMMOND und FOSS⁷ aufgrund von Untersuchungen über die Desaktivierung von photochemisch angeregtem Benzophenon mit einem Eisen-3-komplex (welche Reaktion diffusionskontrolliert ist) einen Wert von $2 \times 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ an. Daher

$$k_r < 2 \dots 7 \times 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Nun kann aber mit Hilfe von Deuteriumisotopeneffekten gezeigt werden, daß die H-Abstraktionsreaktion nicht diffusionskontrolliert sein kann, daß also nicht bei jeder Kollision eines angeregten Anthrachinonmoleküls mit

einem Isopropanolmolekül eine Reaktion eintritt. Dies geht daraus hervor, daß die in Abb. 3 für die Reaktion mit Isopropanol sowie mit 1-Deuteroisopropanol eingezeichneten Geraden wohl annähernd den gleichen Ausgangspunkt haben, dagegen verschiedene Neigungen aufweisen. Das Verhältnis der Neigungen b_D/b_H beträgt 1,76, d.h. also, die H-Abstraktion verläuft 1,76mal rascher als die D-Abstraktion vom sonst gleichen Substrat. Für die gleiche Reaktion wurde in früheren (diskontinuierlich durchgeführten) Messungen² der Wert 1,55 gefunden. MOORE *et al.* fanden für eine ähnliche Reaktion, die Reaktion von photochemisch angeregtem Benzophenon mit Benzhydrol, einen Isotopeneffekt von 2,66. Diesem Isotopeneffekt entsprach eine Reaktionsgeschwindigkeit, k_r , welche $400 \times$ kleiner war als k_{dif} .

Für die hier untersuchte Reaktion nehmen wir eine Reaktionswahrscheinlichkeit an, die größenordnungsmäßig gleich ist wie die von MOORE gefundene, nämlich

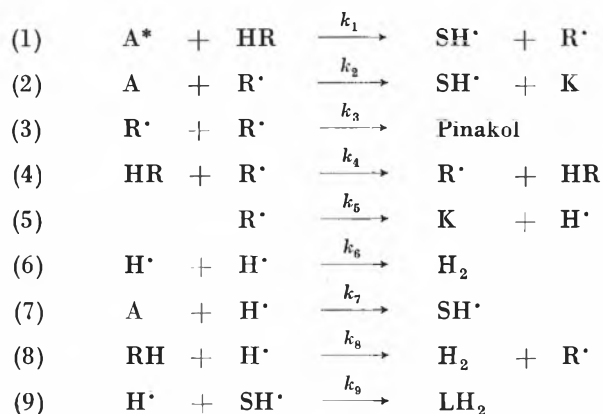
$$k_r = \frac{k_{dif}}{Z} \quad Z = 50 \dots 100.$$

Die Geschwindigkeit der reaktionslosen Desaktivierung ergibt sich daher aus der Neigung b nach der Gl. (5); die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 für die drei Anthrachinonderivate aufgeführt.

III. Diskussion der Resultate

a) Grenzquantenausbeute

WELLS¹ fand bei den Arbeiten über die Photooxydation von Alkoholen mittels Anthrachinonderivaten in Gegenwart von Sauerstoff eine Quantenausbeute der Oxydation von Isopropanol von 1,0. Im Gegensatz dazu fanden wir für die Quantenausbeute der Semichinonradikalbildung derselben Reaktion den Wert 2. (Es ist anzunehmen, daß der hohe Wert von 2,8 für das Bromderivat nicht maßgebend ist.) Dieser scheinbare Unterschied läßt sich anhand von folgender Sequenz von Reaktionen, in welcher alle möglichen Reaktionen der intermediär gebildeten Produkte einzeln aufgeführt sind, erklären:



A^* = angeregtes Anthrachinonmolekül

A = Anthrachinon, Grundzustand

$R\cdot$ = Ketyl-Radikal

HR = Isopropanol

K = Aceton

$SH\cdot$ = Semichinonradikal

LH_2 = Leukoform

Durch die primäre Reaktion (1) wird ein Molekül des Ketylradikals $R^\cdot$ sowie ein Molekül des Semichinonradikals $SH^\cdot$ gebildet. Letzteres wird im alkalischen Milieu in einer raschen Folgereaktion zum Semichinonradikalanion $S^{\cdot-}$ entprotoniert. Dem Ketylradikal $R^\cdot$ stehen die Reaktionen 2, 3, 4 und 5 zur Verfügung. Mit Ausnahme von 5 handelt es sich bei allen um bimolekulare Reaktionen, d.h. das Verhältnis der Produkte der Reaktionen 2, 3 und 4 sollte von der Konzentration der mit $R^\cdot$ reagierenden Partner sowie den Reaktionsgeschwindigkeiten k_2 , k_3 und k_4 abhängen. Da es sich bei den Reaktionen 2 bis 4 im Prinzip um ähnliche Reaktionen handelt, ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeiten k_2 bis k_4 nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Dagegen sind die möglichen Reaktionspartner für $R^\cdot$ in verschiedenen Konzentrationen vorhanden. Der Alkohol HR (4) ist in größter Konzentration vorhanden, jedoch wird durch Reaktion 4 wiederum ein Ketylradikal $R^\cdot$ gebildet. Am Anfang der Reaktion liegt das Verhältnis der Konzentrationen von A (Anthrachinonmoleküle im Grundzustand) und Ketylradikalen $R^\cdot$ wesentlich zugunsten von A. Das Radikal $R^\cdot$ hat also neben Reaktion (4) die größte Wahrscheinlichkeit, wiederum mit einem Anthrachinonmolekül im Grundzustand zu reagieren, wiederum unter Bildung eines Semichinonradikals und eines Ketonmoleküls (2).

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, daß die unimolekulare Reaktion 5 rascher verläuft als die Summe der Reaktionen 2 bis 4. Dadurch würde aus dem Ketylradikal $R^\cdot$ unter Verlust eines Wasserstoffatoms ein Molekül des Ketons gebildet. Dem Wasserstoffatom stünden wiederum die Reaktionen 6 bis 9 zur Verfügung, durch die gleiche Argumentation wie oben kann jedoch gezeigt werden, daß Reaktion 8 am wahrscheinlichsten ist; dadurch würde wiederum ein Ketylradikal $R^\cdot$ gebildet, welches über die Reaktionen 2 bis 5 reagieren würde. Die Summe der Reaktionen 1 bis 9 führt daher zwangsläufig zur Bildung von zwei Semichinonradikalanionen aus einem angeregten Anthrachinonmolekül, was der Quantenausbeute $\eta = 2$ entspricht. Im weiteren wird jedoch nur 1 Molekül des Ketons gebildet; Quantenausbeute für die Ketonbildung daher 1 auch in diesem Fall (WELLS¹).

b) Desaktivierungsgeschwindigkeit

Aus den gegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich gewisse Hinweise über die Art der reaktionslosen Desaktivierung des angeregten Zustandes sowie über die Frage, ob es sich um einen Triplettzustand oder um einen Singulettzustand handelt, geben. Anregung des Moleküls bei 365 nm führt mit großer Wahrscheinlichkeit rasch zum tiefsten Singulett- $n-\pi^*$ -Zustand¹⁰. Diesem stehen drei Möglichkeiten zur reaktionslosen Desaktivierung offen, nämlich: Emission von Fluoreszenz (Geschwindigkeit: k_{Fl}), strahlungslose Desaktivierung in den

Grundzustand (durch Kollisionen mit dem Lösungsmittel, Geschwindigkeit: $k_{S,d}$) sowie der an und für sich verbotene Übergang in den tiefsten Triplettzustand, welcher wahrscheinlich ebenfalls ein $n-\pi^*$ -Zustand

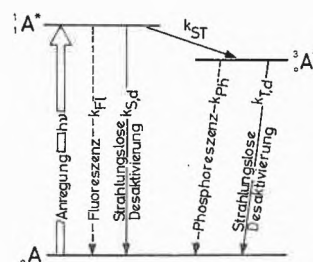


Abb. 5

ist. Dem so gebildeten Triplettzustand stehen außer der Reaktion mit einem geeigneten Substrat zwei Möglichkeiten zur Desaktivierung offen, nämlich die Emission von Phosphoreszenz (k_{Ph}) sowie die strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand ($k_{T,d}$). Aus der Tatsache, daß bei Raumtemperatur in flüssigem Medium weder eine Phosphoreszenz noch eine Fluoreszenz beobachtet werden kann, ergibt sich, daß

$$k_{Fl} \ll k_{ST} + k_{S,d} \quad \text{und} \quad k_{Ph} \ll k_{T,d}.$$

Da die Grenzquantenausbeute der Primärreaktion = 1 ist, folgt ferner:

entweder: $k_{ST} \ll k_{S,d}$, d.h. Reaktion des Singulettzustandes,
oder: $k_{ST} \gg k_{S,d}$, Reaktion des Triplettzustandes.

Aus Arbeiten von HAMMOND¹¹ ist bekannt, daß Anthrachinonderivate als Sensibilisatoren für Reaktionen dienen können, die mit großer Wahrscheinlichkeit über einen Triplettzustand verlaufen. Ferner geht aus unseren Resultaten hervor, daß die Desaktivierungsgeschwindigkeit durch Halogenatome beeinflusst wird. Solche Schweratomeeffekte machen sich normalerweise dann bemerkbar, wenn dadurch ein an und für sich verbotener Singulett-Triplett- oder Triplett-Singulett-Übergang beeinflusst wird^{12, 13, 14}. Wir nehmen deshalb an, daß die gemessene Desaktivierungsgeschwindigkeit dem Vorgang $k_{T,d}$ entspricht. Die gemessenen Desaktivierungsgeschwindigkeiten von $2 \cdots 20 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ stimmen größenordnungsmäßig mit dem für den Benzophenon-Triplettzustand bei Raumtemperatur in flüssigem Medium gefundenen Wert⁸ überein. Nach LEWIS und KASHA¹⁵ besitzt Anthrachinon bei 77 °K in EPA-Glas eine Phosphoreszenzabklingzeit von 0,01 bis 0,1 sec, entsprechend k_{Ph} 10–100 s^{-1} . Die Temperaturabhängigkeit dieses Vorgangs ist nicht bekannt, dürfte jedoch in Analogie zu Beobachtungen an Anthracen^{16, 17} relativ klein sein. Für Anthrachinon nehmen wir deshalb bei Raumtemperatur einen Wert von der Größenordnung $10^2 \cdots 10^4 \text{ s}^{-1}$ an.

Da bei Raumtemperatur in Lösung keine Phosphoreszenz beobachtet werden kann, muß die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes mindestens um den Faktor 100 größer sein, d.h. $k_{T,d} > 10^4 \cdots 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die experimentell für die drei Anthrachinonderivate gefundene Desaktivierungsgeschwindigkeit stimmt also mit dieser für den tiefsten Triplettzustand abgeschätzten Geschwindigkeit mindestens größenordnungsmäßig überein. Die Resultate unterstützen damit die Annahme^{1,3}, daß die Photoreduktion der untersuchten Anthrachinonderivate durch eine Reaktion des tiefsten angeregten Triplettzustandes verursacht wird.

IV. Experimenteller Teil

a) Substanzen

Anthrachinon-2-sulfosäure, Natriumsalz: Technisch reine Substanz wurde mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, bis im Chromatogramm keine Verunreinigungen mehr zu erkennen waren. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titration der mit einem Überschuß von Natriumdithionit reduzierten Substanz in alkalischer Lösung mittels 1-n Kaliumhexacyanoferrat. Gehalt: 88,5%.

Halogenderivate: Die Halogenderivate wurden aus 3-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure durch eine Sandmeyer-Reaktion hergestellt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte zuerst durch Umkristallisation in neutraler, dann alkalischer, dann saurer Lösung, anschließend wurde die Substanz an einer Alox-Säule chromatographiert. Fließmittel: Alkohol, Wasser. Zur Entfernung von etwa gelöstem Aluminiumoxyd wurde das chromatographierte Produkt mit einem Kationenaustauscher behandelt, anschließend wurde die freie Säure mit Natriumhydroxyd genau neutralisiert. Die Gehaltsbestimmung erfolgte wie oben, zusätzlich durch Elementaranalyse.

b) Kinetische Messungen

Die Messung der Quantenausbeute der Photoreduktion erfolgte mittels der in Abb. 6 skizzierten Apparatur. Diese besteht im wesentlichen aus einem Beckman-B-

Spektrophotometer (BB), welches mit einem Schreiber (S) zur Registrierung der optischen Dichte bei einer bestimmten Wellenlänge ausgestattet ist. Anstelle der eingebauten Wolframlampe wurde ein mit einer Öffnung versehenes Gehäuse angebaut, welches es erlaubte, Licht von außen zu messen. Die Meßlösung befand sich in der 1-cm-Quarzküvette K, welche wiederum in einer etwas größeren Küvette mit Quarzfenstern Q montiert war.

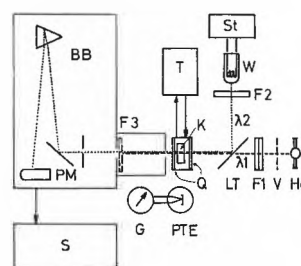


Abb. 6. Meßeinrichtung

Letztere war an den Thermostaten *T* angeschlossen, so daß die Küvette *K* von einem thermostatisierten Wassermantel umgeben war. Der Thermostat war mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Meßlösung wurde, zur Entfernung von Sauerstoff, vor jeder Messung während 15 min mit O₂-freiem Stickstoff durchspült [Carba 99,99% N₂ durch 40-cm-BTS-Katalysator (BASF) geleitet]. Die Photoreaktion wurde durch Licht der Quecksilber-Hochdrucklampe Hg (Osram Quecksilber-Hochdrucklampe HBO-200 W) ausgelöst. Das Licht der Lampe passierte den Verschluß *V*, dann die Filterkombination *F1* (Jenaer WG3 + UG2 — Filter), welche monochromatisches Licht der Wellenlänge 365 nm isolierte. Dieses passierte die Quarzlichtteilerplatte *LT*, gelangte dann in die Küvette *K*, und die nicht absorbierten Anteile wurden durch das Filter *F3* absorbiert (Jenaer GG18). Durch die Belichtung veränderte sich die optische Dichte der Lösung in der Küvette *K*. Diese Veränderung wurde durch einen zweiten Lichtstrahl λ_2 gemessen. Dazu wurde eine Wolframlampe *W* im rechten Winkel zum Strahlen-

Analysenresultate

	3-Chloroanthrachinon-2-sulfosaures Natrium $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{SClNa} \cdot \text{XH}_2\text{O}$			3-Bromanthrachinon-2-sulfosaures Natrium $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{SBrNa} \cdot \text{XH}_2\text{O}$		
	Berechnet	Gefunden	(% der Theorie)	Berechnet	Gefunden	(% der Theorie)
C	48,8	39,0	(80,0)	43,21	36,45	(84,3)
S	9,30	7,45	(80,1)	8,24	6,65	(80,7)
Halogen	10,29	8,55	(83,1)	20,53	17,15	(83,5)
Redoxtitration			81,2 %			89,1 %

Isopropanol: Merck, für Ultraviolett-spektroskopie.

1-D-Isopropanol: Aus Lithiumaluminiumdeuterid nach BARTLETT^{20,2}.

Reinigung durch präparative Gaschromatographie*. n_D^{24} : 1,3758.

* Wir danken Herrn Dr. H. ABEGG für die Durchführung der gaschromatographischen Reinigung.

gang $\lambda 1$ angeordnet und mittels eines Stabilisators *St* gespiesen. Aus dem Gesamtlicht wurde mittels des Interferenzfilters *F2* die Wellenlänge $\lambda 2$ isoliert, welche mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Semichinonradikations (500 bis 520 nm) übereinstimmte. Das Meßlicht wurde an der Lichtteilerplatte *LT* umgeleitet, passierte die Küvette *K*, Filter *F3*, den Monochromator-Teil des Spektrophotometers und wurde schließlich im Photomultiplier *PM* gemessen. Der Schreiber *S* registrierte die optische Dichte bei $\lambda 2$ als Funktion der Belichtungszeit. Vor und nach jeder Messung wurde das geeichte Photothermoelement *PTE* anstelle der Küvette *K* in den Strahlengang gebracht und die Lichtintensität bei 365 nm mit dem Spiegelgalvanometer *G* gemessen. Zur Eichung des Photothermoelements wurden verschiedene Intensitäten der 365er Quecksilberlinie mittels des Ferrioxalat-Aktinometers^{18, 19} sowie mit dem Photothermoelement gemessen. Aus der Abhängigkeit der gemessenen Spannung an *G* von der aktinometrisch bestimmten Lichtintensität wurde der verwendete Eichwert bestimmt. Dieser betrug $4,9 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} = 0,627 \times 10^{-10} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \mu\text{V}^{-1}$ bei 365 nm.

Berechnung der Quantenausbeute

Zur Berechnung der Quantenausbeute wurde aus den experimentellen Kurven der optischen Dichte als Funktion der Zeit die Neigung bei der Zeit Null, d.h. am Reaktionsbeginn, entnommen. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$\eta = \frac{\text{reagierte Moleküle}}{\text{absorbierte Quanten}} = \frac{V_0}{1000 \varepsilon \cdot A \cdot f \cdot a}.$$

Es bedeuten:

- V_0 Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Semichinonradikations am Anfang der Reaktion, ΔOD in s^{-1}
- ε Extinktionskoeffizient des Semichinonradikations bei der Meßwellenlänge, $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
- A Ablesung am Galvanometer, μV
- f Eichfaktor des Photothermoelements, $\text{Einstein} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \mu\text{V}^{-1}$
- a Absorption der Wellenlänge 365 nm durch 1-cm-Schichtdicke der Meßlösung

c) Die Bestimmung der Extinktion des Semichinons erfolgte in einer geschlossenen Zirkulationsapparatur mit einer Vorrichtung zum Durchspülen mit Rein- N_2 , einer Bürette (ebenfalls unter N_2) und einer 1-cm-Durchflußküvette im Spektrophotometer. Die Apparatur wurde mit 500 ml einer 0,001-molaren Lösung des Anthrachinonderivats in 0,01-n Natronlauge gefüllt und anschließend mit N_2 durchspült (15 min). In der Bürette befand sich eine Lösung von Natriumdithionit in 0,01-n Natronlauge. Vorversuche zeigten, daß diese Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur mindestens einige Stunden unverändert bleibt.

Die Bestimmung der optischen Dichte gliederte sich in zwei Teile: zuerst wurde bei $\lambda = 500$ bis 520 nm (λ_{max} des Semichinonradikations) die Zunahme der optischen

Dichte als Funktion des zugegebenen Volumens der Reduktionsmittellösung bestimmt, bis die optische Dichte auf etwa 1,0 gestiegen war. Dann wurde bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ (langwellige Flanke des Absorptionsmaximums der Leukoform) gemessen und die zur vollständigen Reduktion der Lösung benötigte Menge Reduktionsmittel bestimmt. Aus der am Anfang der Reduktion gefundenen Zunahme der Absorption des Semichinonradikations pro Volumeneinheit und dem zur vollständigen Reduktion benötigten Volumen konnte die molare Extinktion des Radikations errechnet werden (siehe Tabelle 1).

V. Summary

The quantum yields for the photoreduction of sodium anthraquinone-2-sulfonate and the 3-chloro and 3-bromo derivatives by isopropanol, on excitation with light of the wave length $\lambda = 365 \text{ nm}$ were determined at 25°C . It is shown that the limiting quantum yield of semiquinone formation is two within experimental error. Of the two semiquinoneradical-ions formed for each light quantum absorbed, one is produced by the direct photochemical reaction, while the other one is the product of a follow-up reaction of the ketyl radical, derived from isopropanol. From the dependence of the quantum yield on the concentration of the substrate the rates for the desactivation of the excited states were estimated approximately. They are of the order of $2 \cdots 20 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Substitution by a chlorine atom increases this rate by a factor of 1.1, substitution by a bromine atom by a factor of 1.8. From the order of magnitude of the rate of desactivation and from the effect of heavy atoms it is suggested that the reactive excited state is the lowest triplet state of the anthraquinone derivatives.

VI. Literatur

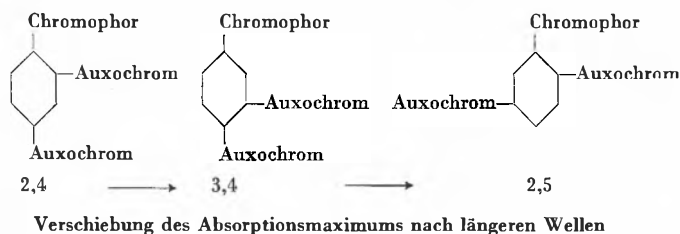
- 1 C.F. WELLS, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1703.
- 2 G. EIGENMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 864.
- 3 N.K. BRIDGE und G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A* 244 (1958) 259.
- 4 W.M. CLARK, *Oxidation Reduction Potentials*, Williams & Wilkins, Baltimore 1960, S. 190.
- 5 Vgl. z.B. 1, 8.
- 6 E.F. CALDIN, *Fast Reactions in Solution*, Blackwell, Oxford 1964, S. 11.
- 7 W.M. MOORE, G.S. HAMMOND und R.P. FOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2789.
- 8 L. MELANDER, *Isotope Effects on Reaction Rates*, The Ronald Press Co., New York 1960, S. 24, 75.
- 9 A.A. FROST und R.G. PEARSON, *Kinetics and Mechanisms*, J. Wiley, New York 1953, S. 60 ff.
- 10 J. SIDMAN, *Chem. Rev.* 58 (1958) 689.
- 11 G.S. HAMMOND und R.S.H. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 477, 86 (1964) 3197.
- 12 S.P. MCGLYNN, M.J. REYNOLDS, G.W. DAIGRE und N.D. CHRISTODOYLEAS, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2499.
- 13 S.P. MCGLYNN, T. AZUMI und M. KASHA, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 507.
- 14 L.S. FORSTER und D. DUDLEY, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 838.
- 15 G.N. LEWIS und M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 2100.
- 16 G. JACKSON und R. LIVINGSTON, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 2182.
- 17 W.H. MELHUISH und HARDWICK, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1908.
- 18 C.G. HATCHARD und C.A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. A* 235 (1956) 518.
- 19 J. LEE und H.H. SELIGER, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 519.
- 20 P.D. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1441.

Der Verteilungssatz der Auxochrome

Von R. WIZINGER

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

«Haften zwei Auxochrome am gleichen Benzolring eines Chromogens, so ist in demjenigen Isomeren die Farbe am vertieftesten, in welchem sich die beiden Auxochrome in Parastellung zueinander befinden.»¹ Auf dieses eigenartige Phänomen machte HUGO KAUFFMANN (Stuttgart) in den Jahren zwischen 1906 und 1920 wiederholt aufmerksam². Er untersuchte vor allem Reihen von isomeren Benzolderivaten mit Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung zum Chromophor und stellte hinsichtlich der Farbtiefe folgende Reihe fest:

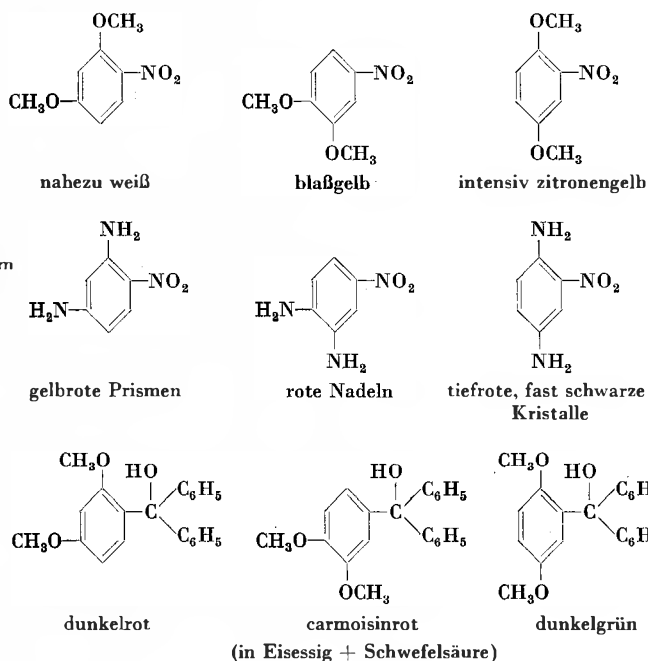


Bei den kürzesten Wellen absorbiert das Derivat mit den beiden Auxochromen in *o*- und *p*-Stellung zum Chromophor, bei den längsten Wellen dasjenige mit den beiden Auxochromen in 2,5-, d. h. in *o*- und *m*-Stellung zum Chromophor, das Isomere mit den Auxochromen in 3,4-, d. h. in *m*- und *p*-Stellung zum Chromophor, nimmt eine Mittelstellung ein, steht aber dem 2,4-Isomeren wesentlich näher als dem 2,5-Isomeren.

Diese Regel, daß Auxochrome in *p*-Stellung zueinander «sich gegenseitig am meisten begünstigen», bezeichnet KAUFFMANN als «Verteilungssatz der Auxochrome».²

KAUFFMANN belegte seine Regel mit Beispielen aus den Reihen der Nitrokörper^{1,3}, der symmetrischen Tetramethoxyazokörper⁴, der Benzalindandione, der Kondensationsprodukte von 2,4-, 3,4-, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd mit methylenaktiven Verbindungen⁵ und besonders eindrucksvoll mit Beispielen aus der Reihe der Polymethoxytriphenylcarbinole und aus der Reihe der Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone⁶.

KAUFFMANN mußte sich damals mit der Angabe der subjektiven Farbtöne der Festkörper oder der Lösungen begnügen. Einige typische Beispiele seien hier angeführt:



KAUFFMANN'S interessante Untersuchungen haben nicht die verdiente Anerkennung gefunden. Sie gerieten fast völlig in Vergessenheit. Dabei stellt uns der Verteilungssatz vor ein schwerwiegendes Problem. Die Chinontheorie der Farbstoffe in ihrer ursprünglichen Fassung sowie in ihrer im Sinne der Mesomerielehre modernisierten Form läßt die Wirksamkeit *o*- und *p*-ständiger Auxochrome verständlich erscheinen. Vom *o*- und *p*-ständigen Auxochrom aus kann ein Ausgleich der Elektronendichte in Richtung auf ein *o*- bzw. *p*-chinoides System stattfinden, nicht aber von einem *m*-ständigen Auxochrom aus, da *m*-Chinone nicht existenzfähig sind. Tatsächlich verstärken *o*- und *p*-ständige Auxochrome die Hydrolysenbeständigkeit von Farbsalzen z. B. der Triphenylcarbenium- und Azeniumreihe wesentlich mehr als *m*-ständige Auxochrome. Dieser Erfolg der Chinontheorie hat vielfach dazu verleitet, die Wirkung *m*-ständiger Auxochrome nicht hinreichend zu beachten. Nun zeigt aber das von KAUFFMANN beigebrachte Material sehr deutlich, daß *m*-ständige Auxochrome sogar einen starken bathochromen Effekt hervorbringen können, wenn sich am Benzolring bereits ein Auxochrom in *o*- oder *p*-Stellung zum Chromophor befindet (2,5- und

¹ H. KAUFFMANN, *Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution*, S. 295; *Chemie in Einzeldarstellungen*, Band X, Stuttgart 1920.

² S. hierzu z. B. H. KAUFFMANN, *Die Valenzlehre*, S. 501, Stuttgart 1911. – Derselbe, *Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution*, S. 34, Stuttgart 1906.

³ H. KAUFFMANN und W. FRANCK, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 2722.

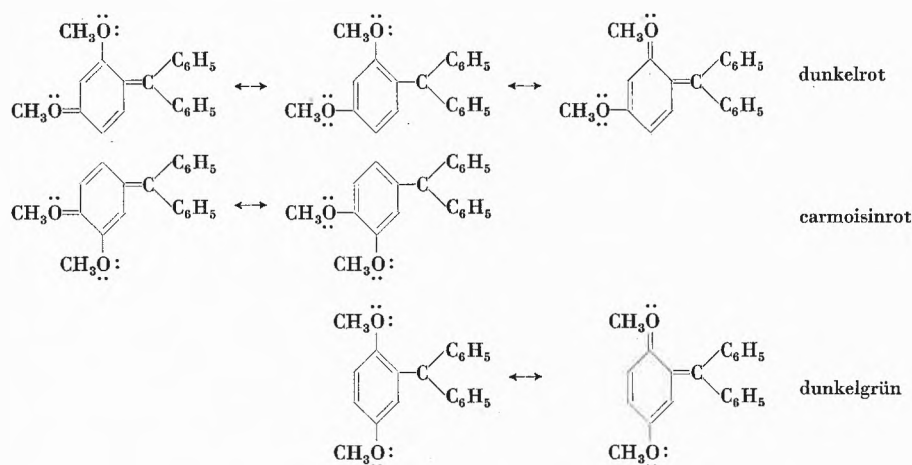
⁴ H. KAUFFMANN und W. KUGEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 44 (1911) 2386.

⁵ H. KAUFFMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 52 (1919) 1422.

⁶ H. KAUFFMANN und F. KIESER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 46 (1913) 3789.

4,3-Stellung der Auxochrome). Beim gegenwärtigen Stand der Mesomerielehre ist die farbvertiefende Wirkung dieser zusätzlichen *m*-ständigen Auxochrome nicht ohne weiteres deutbar. Dies sei am Beispiel der Farbsalze der Dimethoxytriphenylcarbinole erläutert.

Schon bei der Abfassung seiner Habilitationsschrift (1924–27)⁷ hatte R. WIZINGER erkannt, daß dem Verteilungssatz weitreichende Bedeutung zukommt. In der Literatur zerstreut finden sich in sehr großer Zahl passende Beispiele, wenn auch lückenlose Reihen seltener



Ladungssymbole und Anion nicht angegeben

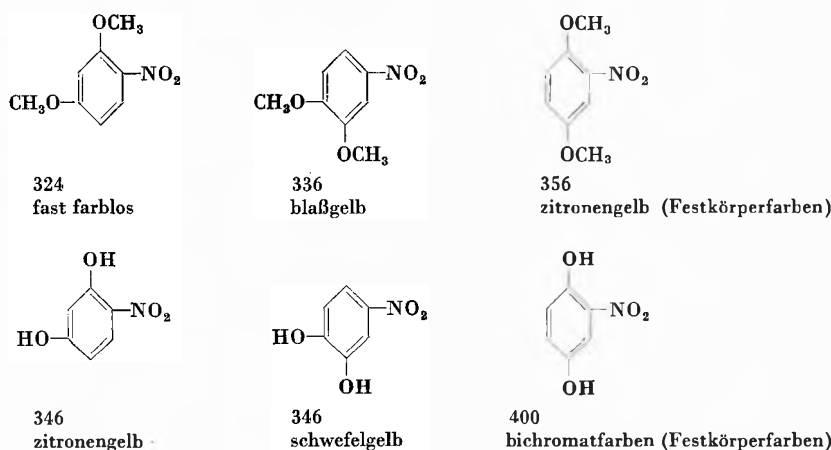
Beim 2,4-Dimethoxyderivat, wo beide Auxochrome in Konjugation zum Carbeniumchromophor stehen, ist sowohl Annäherung an eine *o*-chinoid wie an eine *p*-chinoid Form möglich. Beim 3,4-Derivat kann Annäherung nur an ein *p*-chinoides System stattfinden. In beiden Fällen ist das *m*-(3- bzw. 5-)ständige Auxochrom nicht an der Konjugation beteiligt, aber trotzdem wirkt es bathochrom, besonders stark bei 2,5-Stellung der Auxochrome. Es muß also außer der Elektronenpaarmesomerie noch eine andere Ursache für das Auftreten von Farbe existieren. Zur Deutung des Verteilungssatzes sind wir demnach gezwungen, eine Erweiterung der Mesomerielehre durchzuführen.

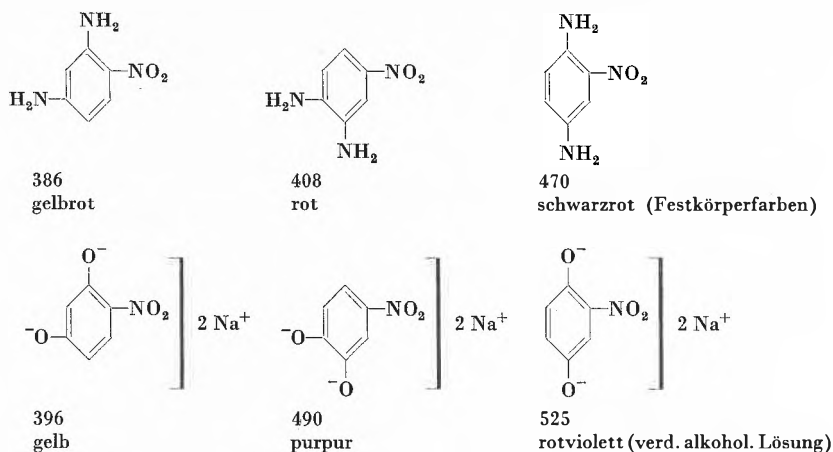
sind. Vor einigen Jahren wurde nun endlich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel mit der systematischen Bearbeitung begonnen.

Zunächst wurden von H. ARNDT⁸ die Verhältnisse bei Nitrobenzolderivaten genauer untersucht. Es wurden quantitativ ausgemessen die Spektren der Isomeren mit zwei Methoxygruppen, zwei Hydroxygruppen und zwei Aminogruppen. [Die Zahlen (*m*μ) beziehen sich auf die langwelligen Maxima in alkoholischer Lösung.]

⁷ R. WIZINGER, *Über eine neue Form der Auxochromtheorie*, Habilitationsschrift, Bonn 1927 (nicht im Druck erschienen). – Derselbe, *Organische Farbstoffe*, Bonn 1933, S. 49 und 52.

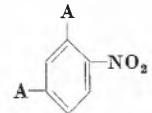
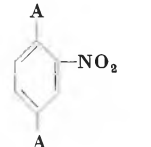
⁸ H. ARNDT, Diss. Basel 1961.



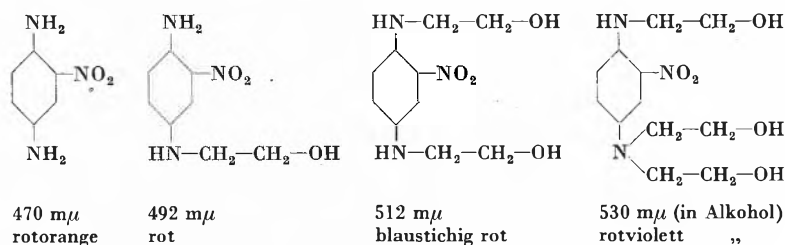


Mit Zunahme der basizitätsverstärkenden Wirkung des Auxochroms tritt der Verteilungssatz immer deutlicher in Erscheinung. Die bathochrome Wirkung beim Übergang von der 2,4- zur 2,5-Stellung der Auxochrome beträgt in der Methoxyreihe 32 m μ , in der Hydroxyreihe 54 m μ , in der Aminoreihe 84 m μ und in der Oxeniatreihe, d. h. bei den Alkalisalzen der Nitrodioxybenzole, sogar 129 m μ . Das Alkalisalz des Nitrohydrochinons ist bereits violett, während dasjenige des Nitroresorcins gelb ist. Wesentlich geringer sind die bathochromen Verschiebungen bei 3,4-Stellung der Auxochrome. Das Nitrobenzocatechin hat wie das Nitroresorcin das Maximum bei 346 m μ , doch ist die Kurve auf der langwelligen Seite breiter geworden, so daß die subjektive Farbe vertieft erscheint. Auffallend stark aber ist die Wirkung der 3,4-Stellung beim Alkalisalz des Nitrobenzocatechins. ARNDT hat auch noch einige Alkylierungsprodukte des Nitro-*p*-phenyldiamins untersucht:

scheint uns die Feststellung, daß beim Übergang vom 2,4- zum 3,4- und ganz besonders zum 2,5-Isomeren die Extinktion absinkt und die Banden stark verbreitert werden. Diesem Phänomen sind wir zwar nicht in allen Reihen, aber doch bei den meisten von ihnen begegnet. Zur Erläuterung diene folgende Tabelle:

			
A (Auxochrom)			Δ
CH ₃ O—	3,81	3,42	— 0,39
HO—	3,92	3,31	— 0,61
H ₂ N—	4,18	3,33	— 0,85
NaO—	4,10	3,18	— 0,92

Werte für log ϵ (in Alkohol)



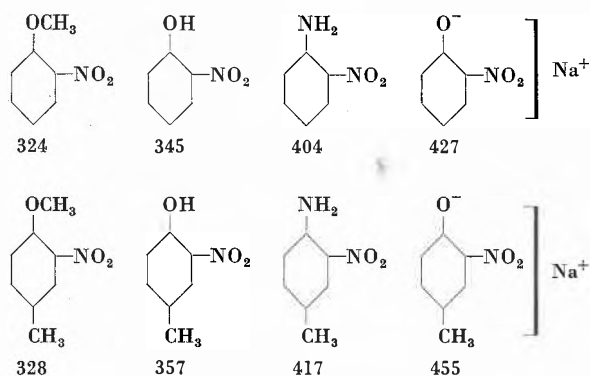
Auffallend ist die sehr starke Farbvertiefung mit zunehmender Zahl der Alkylgruppen*. Der ungewöhnlich starke bathochrome Effekt der Alkylierung muß besonders hervorgehoben werden. Sehr bemerkenswert er-

Die Wirkung geht in großen Zügen parallel zum basizitätsverstärkenden Einfluß der Auxochrome. Hand in Hand mit dem Absinken der ϵ -Werte geht die Zunahme der Halbwertsbreite der längstwelligen Bande.

* Diese Substanzen wurden uns liebenswürdigerweise von der Firma Kleinol in Bad Segeberg (Holstein) zur Verfügung gestellt. Daß nicht einfach Methylgruppen, sondern Oxyäthylgruppen eingeführt wurden, hängt mit der Verwendung als Haarfärbemittel

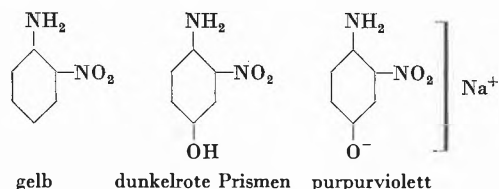
zusammen. Daß bei niedrigem Molekulargewicht, wie es wegen der raschen Diffusionsgeschwindigkeit der Haarfärbemittel erwünscht ist, so tiefe Farbe vorliegt, ist eben eine Wirkung des Verteilungssatzes.

Der starke Effekt des 5-ständigen Auxochroms veranlaßte uns zur Prüfung der Frage, ob nicht auch schon ein schwaches Auxochrom in dieser Stellung einen merklichen Effekt auslösen könnte. Wir haben daher in die 5-Stellungen Methylgruppen eingeführt und folgendes Resultat beobachtet:



Zahlenangaben = λ_{max} in m μ (in Äthanol)

Die Methylgruppe führt tatsächlich einen deutlichen Effekt herbei, der zunimmt mit dem basischen Charakter des Auxochroms in 2-Stellung. In diesem Zusammenhang sei noch auf die folgende Reihe hingewiesen:

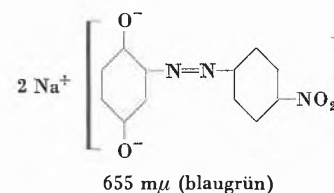
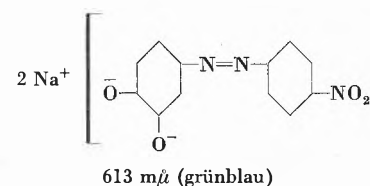
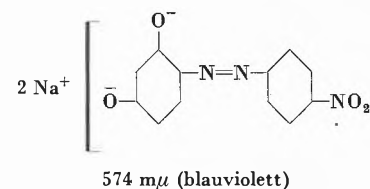
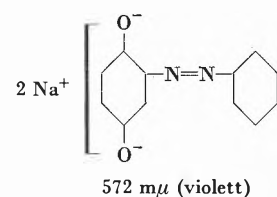
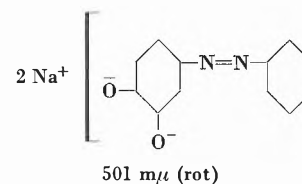
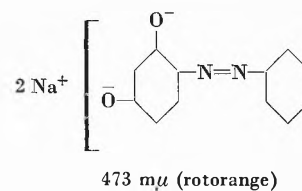


Farbbezeichnung nach der Literatur

Recht eindrucksvoll ist die Wirkung des *m*-ständigen Auxochroms beim Alkalisalz des 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzols.

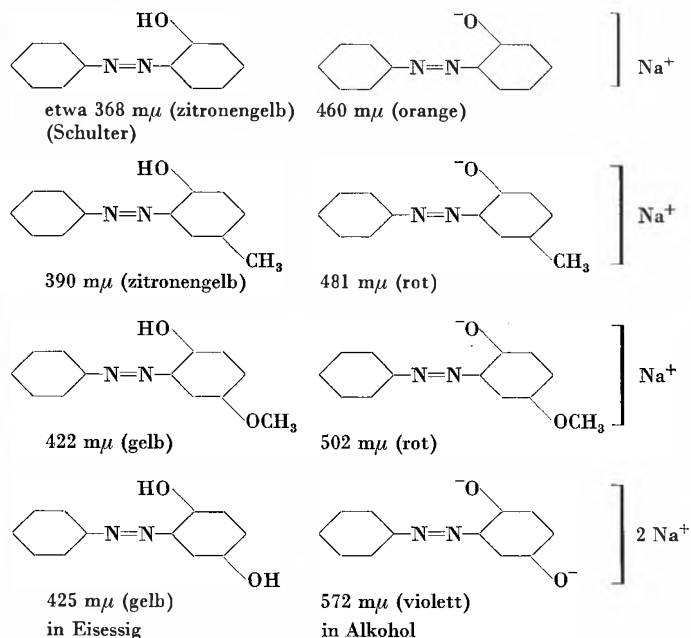
Gemeinsam mit K. KOKKINOS⁹ wurden mehrere typische Beispiele in der Azoreihe untersucht. H. KAUFFMANN und W. KUGEL⁴ hatten als Beispiele für den Verteilungssatz die drei isomeren symmetrischen Tetramethoxyazobenzole angeführt; sie gaben die Farbe der Festkörper und die Halochromiefarben in konzentrierter Salzsäure an. Es wurden nun auch die quantitativen Absorptionskurven der alkoholischen Lösungen aufgenommen. Darüber hinaus wurde eine recht beachtliche Anzahl teils bekannter, teils neuer Azokörper untersucht, wobei das Hauptgewicht auf die nur einseitig mit Auxochromen substituierten Farbstoffe gelegt wurde, weil hier die theoretische Behandlung einfacher ist. Aus dem umfangreichen Material seien hier nur die Alkalisalze der drei isomeren Dioxyazobenzole und der entsprechenden 4-Nitroverbindungen angeführt:

⁹ K. KOKKINOS, Diss. Basel 1964.



Die Farbangaben beziehen sich auf sehr verdünnte alkoholische Lösungen

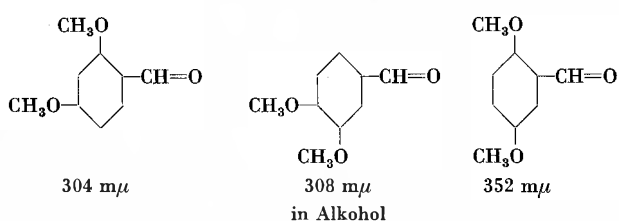
Ergänzend sei noch auf die Wirkung der Einführung von Auxochromen in die 5-Stellung des 2-Hydroxyazobenzols und dessen Alkalisalz hingewiesen:



Wir können in der Azoreihe die gleiche Gesetzmäßigkeit feststellen wie bei den Verbindungen mit der Nitrogruppe als Chromophor.

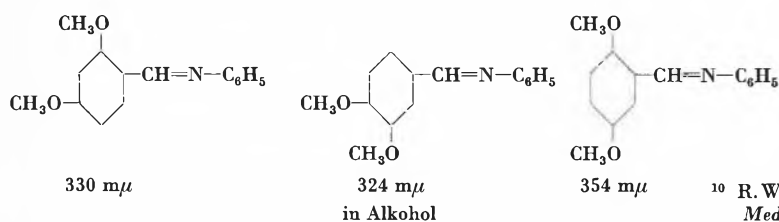
Unter den technisch gebrauchten Azofarbstoffen finden sich viele Beispiele für die überragende bathochrome Wirkung 2,5-ständiger Auxochrome. Insbesondere finden wir schöne Beispiele unter den in der Naphthol-AS-Färberei verwandten Echtbasen. Eine systematische Ausarbeitung dieses Gebietes dürfte recht reizvoll sein. Die bisherigen Resultate waren rein empirisch gefunden.

Gehen wir nun über zu einem schwächeren Chromophor, nämlich der Carbonylgruppe, und betrachten wir als besonders einfach gebaute Verbindung die drei isomeren Dimethoxybenzaldehyde:



Auch hier tritt der Verteilungssatz noch in Erscheinung, doch sind die Effekte schon schwächer geworden.

Kondensieren wir diese Aldehyde mit Anilin, so erhalten wir die analogen Schiffchen Basen mit der Azomethingruppe als Chromophor.

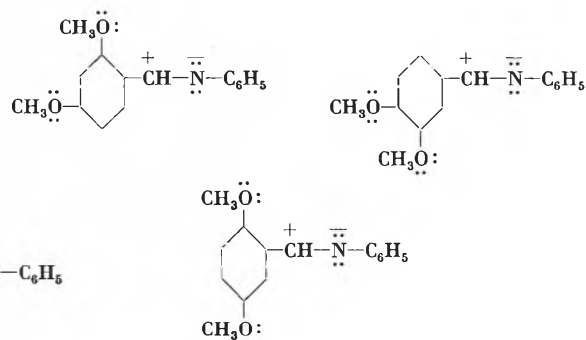


Der Vergleich des 2,4- mit dem 2,5-Isomeren zeigt, daß für diese beiden Substanzen der Verteilungssatz noch gilt, wenn auch die bathochrome Wirkung geringer geworden ist als in der Carbonylreihe. Beim 3,4-Isomeren dagegen tritt eine Störung auf. Derartige Störungen haben wir auch in andern Reihen beobachtet, aber immer nur dann, wenn schwach acidifizierende Chromophore und schwache Auxochrome vorhanden waren. Mit absinkender Stärke des Chromophors und der Auxochrome tritt zunächst beim 3,4-Isomeren ein Absinken des Absorptionsmaximums gegenüber dem 2,4-Isomeren auf, während beim 2,5-Derivat noch ein bathochromer Effekt festzustellen ist. Mit weiterem Absinken der Chromophor- und Auxochromstärke wird aber auch die Wirkung der 2,5-Stellung überkompensiert, so daß in derartigen Reihen das 2,4-Isomere die längstwellige Absorption zeigt.

Diese Beziehung wird uns wenigstens teilweise verständlich auf Grund folgender Überlegung. Die Wittschen Chromophore können wir uns aufgebaut denken aus positiv ioniden einatomigen Chromophoren und negativ geladenen Auxochromen¹⁰. So kann man sich den Carbonylchromophor aufgebaut denken aus dem starken Carbenium-Chromophor und dem starken Oxeniat-Auxochrom, den Azomethinchromophor ebenfalls aus dem starken Carbenium-Chromophor und dem Azeniat-Auxochrom, welches als Elektronen-Donor das Oxeniat-Auxochrom noch übertrifft.



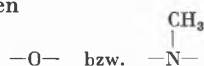
In der hochinteressanten Arbeit über Farbe und Hydrolysenbeständigkeit der Farbsalze aus Polymethoxytriphenylcarbinolen hatten H. KAUFFMANN und F. KIESER⁶ festgestellt, daß die 2,4-Dimethoxyphenylgruppe wesentlich mehr basizitätsverstärkend wirkt als die 3,4- und insbesondere als die 2,5-Dimethoxyphenylgruppe. Hiervon wird weiter unten noch die Rede sein. Betrachten wir die Formeln für die aufpolarisierten Extremzustände, so stellen wir fest, daß die hier in Frage stehenden Verbindungen elektronisch stark unsymmetrisch sind:



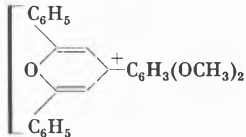
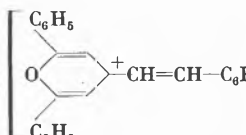
¹⁰ R. WIZINGER, Über einatomige und mehratomige Chromophore, *Mededelingen Vlaamse Chem. Vereniging* 1957, 65–115.

Im Falle der Azomethinverbindungen – und gleiches gilt für andere Reihen mit schwächeren ungeladenen Chromophoren – steht einem sehr starken Auxochrom als dem einen Endglied im 2,4-Isomeren die mäßig stark basizitätsverstärkende 2,4-Dimethoxyphenylgruppe gegenüber, im 3,4-Isomeren die schon weniger stark basisch wirkende 3,4-Dimethoxyphenylgruppe, im 2,5-Isomeren schließlich die nur ganz schwach basizitätsverstärkende 2,5-Dimethoxyphenylgruppe. Diese Verbindungen gehören also im weiteren Sinne zur Klasse der stark unsymmetrischen Methinfarbstoffe. Bei diesen tritt, wie vor allem durch die Untersuchungen von L. G. S. BROOKER¹¹ gezeigt wurde, ein starkes Absinken des Maximums unter den aus beiden symmetrischen Muttersubstanzen errechneten Mittelwert ein. So kann man verstehen, daß mit Zunahme der elektronischen Asymmetrie zunächst der relativ schwach bathochrome Effekt der 3,4-Stellung überkompensiert wird und schließlich bei noch weiter abnehmender Chromophorstärke auch der Effekt der 2,5-Stellung. Beachtenswert ist, daß aber auch in mehreren Fällen, wo die Wirkung der 2,5-Stellung überkompensiert war, die langwellige Absorptionsbande die typisch breite Form beibehalten hatte.

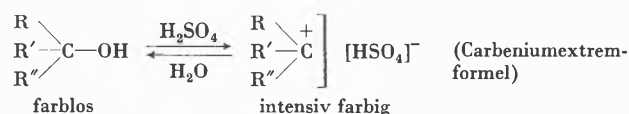
Es soll nicht behauptet werden, daß dieser Deutungsversuch das Phänomen restlos erklärt. Es können auch noch sterische Effekte und vielleicht auch noch uns bisher unbekannte Einflüsse mit am Werke sein. Doch dürfte die elektronische Asymmetrie wohl der Hauptgrund für dieses scheinbare Durchbrechen des Verteilungssatzes sein. Gestützt wird diese Auffassung durch die Beobachtungen H. ARNDTS⁸ an unsymmetrischen Methinen der Pyrylium- und Pyridiniumreihe, deren Endglied die 2,4-, 3,4- und 2,5-Dimethoxyphenylgruppe ist. Da die Gruppen



im Pyrylium- bzw. Pyridiniumring stark basisch wirken, sind auch diese Farbsalze stark unsymmetrisch. Es zeigt sich nun, daß der Einfluß des Verteilungssatzes, der in den Grundkörpern noch in Erscheinung tritt, mit Verlängerung der Methinkette überkompensiert wird. Dies steht in Übereinstimmung mit der von BROOKER dargelegten Regel, daß mit der Verlängerung der Methinkette das Absorptionsmaximum bei unsymmetrischen Methinen immer mehr unter den errechneten Mittelwert absinkt. Aus der Reihe der Pyrylomethine sei ein Beispiel angeführt:

		Stellung der CH ₃ O-Gruppen		
		2,4	3,4	2,5
ClO ₄ ⁻		446 mμ	452 mμ	482 mμ
		522 mμ	512 mμ	510 mμ
		Lösungsmittel: Eisessig		

Die eindrucksvollsten Beispiele zum Verteilungssatz aus den Arbeiten von H. KAUFFMANN und seiner Schule bilden die Halochromiefarben der Polymethoxytriphenylcarbinole in Eisessig-Schwefelsäure. Beim Lösen der Carbinole in diesem Medium bilden sich Farbsalze entsprechend dem Symbol



Bei Wasserzusatz tritt mehr oder weniger leicht Hydrolyse unter Entfärbung ein. KAUFFMANN und KIESER⁶ haben auch versucht, den basischen Charakter, d. h. die Hydrolysenbeständigkeit, dieser Farbkationen zu bestimmen. Hierzu benutzten sie die Methode von BAEYER und VILLIGER¹². Nach dieser werden äquivalente Mengen der Substanzen je in einem bestimmten Volumen Eisessig-Schwefelsäure gelöst – z. B. 1 Millimol in 5 ml Eisessig + 1 ml 10prozentiger Eisessig-Schwefelsäure; dann wird 75prozentiger Alkohol bis zur Entfärbung zugegeben. Als Einheit der Basizität wurde definiert das Volumen wasserhaltigen Alkohols, welches zur Entfärbung der Lösung des Triphenylcarbinols in Eisessig-Schwefelsäure erforderlich ist. Wenn auch dieses Verfahren keinen Anspruch auf Exaktheit erheben kann, so gestattet es doch eine relative Einstufung.

Für die drei isomeren Dimethoxytriphenylcarbinole geben KAUFFMANN und KIESER an:

Triphenylcarbinol	Halochromiefarbe	Basizität
2,4-Dimethoxy-	dunkelrot	57,0
3,4- „	carmoisinrot	43,0
2,5- „	dunkelgrün	6,0

Von den Tetra- und Hexamethoxytriphenylcarbinolen standen den beiden Forschern nur die 2,4- und 2,5-Derivate zur Verfügung:

Triphenylcarbinol	Halochromiefarbe	Basizität
2,4,2',4'-Tetramethoxy-	dunkelblaurot	1200
2,5,2',4'- „	dunkelgrün	etwa 9
2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxy-	dunkelblaurot	∞
2,5,2',5',2'',5''- „	indigoblau	etwa 11

Die Kennziffern für die Basizität der drei 2,4-Derivate sind also 57, 1200, ∞. Das schwefelsaure Salz des 2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylcarbinols hydrolysiert praktisch nicht mehr. Dieses Carbinol löst sich sogar schon in verdünnter Essigsäure unter Farbsalzbildung. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den

¹¹ L. G. S. BROOKER, *Rev. Modern Physics* 14 (1942) 275.

¹² A. BAEYER und V. VILLIGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 35 (1902) 3013.

drei Carbinolen mit zueinander *p*-ständigen (2,5) Methoxygruppen. Die Basizitätszahlen sind geradezu erregend niedrig: 6, etwa 9, etwa 11. Dabei sind die Farbtöne aber unvergleichlich viel tiefer als in der 2,4-Reihe, nämlich dunkelgrün, dunkelgrün, indigoblau gegenüber dunkelrot, dunkelblaurot, dunkelblaurot.

G. PISSOTAS¹³ hat nun die Polymethoxytriarylcarbinole erneut dargestellt und die Absorptionsspektren der Lösungen in Eisessig–Überchlorsäure quantitativ ausgemessen. Für die längstwelligsten Maxima gilt:

Triphenylcarbeniumperchlorat	Lösungsfarbe	λ_{max} (m μ)	$\log \epsilon$
2,4-Dimethoxy-	rotorange	502	4,23
3,4- „	rot	517	4,32
2,5- „	grün	680	2,98
2,4,2',4'-Tetramethoxy-	rotviolett	565	4,40
2,5,2',5'- „	grün	725	3,70
2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxy-	violettrot	559	4,50
2,5,2',5',2'',5''- „	grün	669	3,91

Am augenscheinlichsten tritt der Verteilungssatz in der Dimethoxyreihe in Erscheinung. Der bathochrome Effekt der 3,4-Stellung gegenüber der 2,4-Stellung ist mit $+15 \text{ m}\mu$ noch relativ gering. Der bathochrome Effekt der 2,5-Stellung erreicht aber den überragenden Wert von $178 \text{ m}\mu$. In der Tetramethoxy- und noch mehr in der Hexamethoxyreihe sinken die bathochromen Effekte beim Übergang von den 2,4- zu den 2,5-Isomeren ab, nämlich auf $160 \text{ m}\mu$ in der Tetramethoxyreihe und auf $110 \text{ m}\mu$ in der Hexamethoxyreihe. Immerhin bleiben die Effekte außerordentlich groß. Auch hier beobachtet man bei den 2,5-Isomeren ein Absinken des $\log \epsilon$ unter gleichzeitiger starker Verbreiterung der längstwelligsten Bande. $\log \epsilon$ sinkt ab in der Dimethoxyreihe um 1,25 Zehnerpotenzen, in der Tetramethoxyreihe um 0,7 Zehnerpotenzen und in der Hexamethoxyreihe um 0,59 Zehner-

¹³ G. PISSIOTAS, Diss. Basel 1964.

potenzen. Der Verteilungssatz manifestiert sich offensichtlich um so stärker, je größer der Elektronenmangel am Chromophor (Carbenium-C) ist.

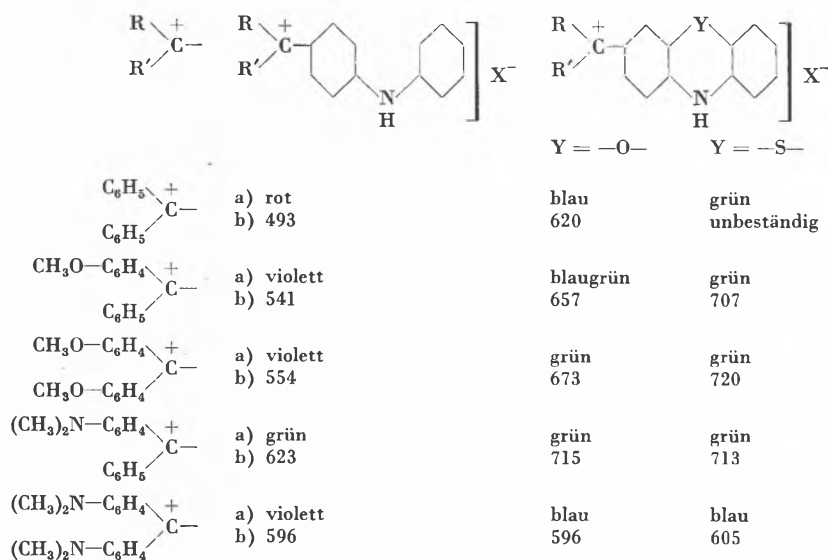
Durch Kondensation von Michlers Keton mit Dimethylanilin entsteht bekanntlich Kristallviolett, mit Diphenylamin ebenfalls ein violetter, mit Thiodiphenylamin ein blauer Farbstoff¹⁴. Im Jahre 1932 stellte R. WIZINGER in einigen orientierenden Vorversuchen fest, daß bereits die Kondensation von Benzophenon mit Thiodiphenylamin ein intensiv grünes Farbsalz ergab. Dies erschien zunächst völlig unverständlich, weil der Farbstoff aus Michlers Keton nur blau war. Die zusätzlichen beiden Dimethylaminogruppen hatten also nicht bathochrom, sondern hypsochrom gewirkt. S. CHATTERJEE¹⁵ griff im Jahre 1950 auf diese Vorversuche zurück. Das Gebiet wurde dann später von H. REMBOLD¹⁶ und von U. HEIDRICH¹⁷ abgerundet. Es wurden außer Benzophenon, Monomethoxy- und Dimethoxy- sowie Monodimethylamino- und Bis-dimethylamino-benzophenon kondensiert mit Diphenylamin, Phenoxazin, Thiodiphenylamin, ferner mit Methylthiodiphenylamin und Methylthiodiphenylamin. Außerdem wurden analoge Farbsalze aufgebaut, in welchen die genannten passiven Komponenten verknüpft waren mit dem Benzopyryliumring, dem Flavylum- und Xanthylumssystem sowie in 2-Stellung mit dem 4,6-diphenylpyrylium-, -thiopyrylium- und -N-methylpyridiniumsystem. Wir beschränken uns hier auf die Farbsalze aus den genannten aromatischen Ketonen als aktiven Komponenten und Diphenylamin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin als passiven Komponenten. a) bedeutet Lösungsfarbe in Eisessig, b) das Absorptionsmaximum (in $m\mu$) dieser Lösungen.

¹⁴ DRP 36 818 (Friedländer I, 87).

¹⁵ S. CHATTERJEE, Diss. Basel 1950. – R. WIZINGER und S. CHATTERJEE, *Chimia* 5 (1951) 103, *Helv. Chim. Acta* 34 (1952) 316.

¹⁶ H. REMBOLD, Diss. Basel 1958. – R. WIZINGER und H. REMBOLD, *Chimia* 13 (1959) 156.

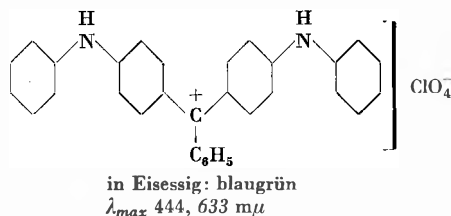
¹⁷ U. HEIDRICH, Diss. Basel 1964.



Die Farbsalze aus Diphenylamin zeigen das für Triphenylmethanfarbstoffe typische Bild. Die Farbsalze aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin leiten sich von denjenigen aus Diphenylamin ab durch Einfügen der ring-schließenden Auxochrome –O– und –S– in *m*-Stellung zum Chromophor. Diese *m*-ständigen Auxochrome bewirken nun sehr große bathochrome Effekte mit Ausnahme der Farbstoffe aus Michlers Keton. Bezüglich der Größe dieser bathochromen Effekte ergibt sich folgende bemerkenswerte Beziehung: Beim Farbsalz aus Benzophenon und Phenoxazin ist gegenüber demjenigen aus Diphenylamin ein bathochromer Effekt von 127 $m\mu$ eingetreten. In der Monomethoxyreihe sind die bathochromen Effekte 116 $m\mu$ beim Farbstoff aus Phenoxyzin und 166 $m\mu$ bei demjenigen aus Thiodiphenylamin. In der Dimethoxyreihe bewegen sie sich in der gleichen Größenordnung (119 und 166 $m\mu$). In der Dimethylaminoreihe findet ein Absinken auf rund 90 $m\mu$ statt und bei den Farbstoffen aus Michlers Keton auf 0 bzw. 9 $m\mu$.

Die Einführung von Auxochromen in die Benzophenonkomponente bringt eine Abschwächung des Elektronenmangels am Carbeniumchromophor mit sich. In den bisher untersuchten Reihen war übereinstimmend zutage getreten, daß Absättigung des Elektronenmangels am Chromophor ein Absinken der bathochromen Wirkung der 3,4- und 2,5-ständigen Auxochrome mit sich bringt. Die bisherigen Regeln finden sich also auch bei Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin bestätigt. Bei den quantitativen Absorptionskurven stellt man fest, daß bei den Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin die langwelligen Banden sehr viel breiter sind als bei denjenigen aus Diphenylamin. Dies gilt auch noch für die Farbstoffe aus Michlers Keton.

Ganz besonders schöne Effekte wurden beobachtet, als es gelang, durch Kondensation von Benzotrichlorid mit Diphenylamin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin sowie mit Methylthiodiphenylamin Farbsalze vom Malachitgrüntypus miteinander zu vergleichen. Es seien hier angeführt die Farbsalze aus Diphenylamin und Thiodiphenylamin:

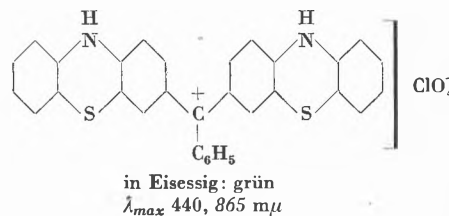


Der Farbstoff aus Diphenylamin, das schon lange bekannte Diphenylamingrün, zeigt das typische Spektrum der Malachitgrünreihe. Einer kurzwelligen Bande mit λ_{max} 444 $m\mu$ und $\log \epsilon = 4,16$ folgt eine langwellige, stärker ausgeprägte mit λ_{max} 633 $m\mu$ und $\log \epsilon = 4,76$. Diese Bande sinkt wie beim Malachitgrün nach längeren Wellen rasch ab. An der Grenze des Sichtbaren, bei 800 $m\mu$,

ist $\log \epsilon$ auf rund 2,75 abgesunken. Ganz anders ist das Bild beim Farbstoff aus Thiodiphenylamin: Das kurzwellige Maximum ist zwar noch deutlich beobachtbar bei 440 $m\mu$ mit $\log \epsilon = 4,13$. Nach einem Minimum bei etwas über 500 $m\mu$ steigt langsam eine ungeheuer breite Bande auf, die bei rund 640 $m\mu$ und $\log \epsilon = 3,98$ ein erstes flaches Maximum erreicht, dann ganz wenig absinkt und nun allmählich weiter aufsteigt zum Hauptmaximum bei 865 $m\mu$ mit $\log \epsilon = 4,60$. Nach längeren Wellen sinkt sie langsam ab. Wir haben sie bisher bis 960 $m\mu$ verfolgt, wo $\log \epsilon$ immer noch rund 4,2 beträgt. Der bathochrome Effekt durch den zweimaligen Auxochromringschluß in *m*-Stellung zum Chromophor erreicht also den sehr großen Wert von 230 $m\mu$.

Verknüpfen wir das Phenoxazin und Thiodiphenylamin mit dem O_2N -Chromophor*, so beobachten wir ganz analoge Effekte wie in der soeben behandelten Carbeniumreihe. Besonders stark werden die Effekte in den Lösungen in alkoholischem Alkali, weil hier die Gruppe –NH– in das besonders stark wirksame Azeniat-auxochrom –N– übergeht:

	Farbe und λ_{max} (in $m\mu$)	
	in Alkohol	in n/10 alkohol. NaOH
	zitronengelb, 390	orange gelb, 395 (noch kaum Salz- bildung?)
	Y = –O–: orange gelb, 450 Y = –S–: orange, 454	violettblau, 615 tiefblau, 620
	gelb, 402	rot, 516
	Y = –O–: orange gelb, 462 Y = –S–: orange, 466	blaustichig grün, 680 blaustichig grün, 690



Wie bereits oben angedeutet, kann man den Verteilungssatz bei verschiedenen technisch gebrauchten Farbstoffen, z. B. bei Azokörpern, beobachten. Besonders anschaulich tritt er bei indigoiden Farbstoffen in Erschei-

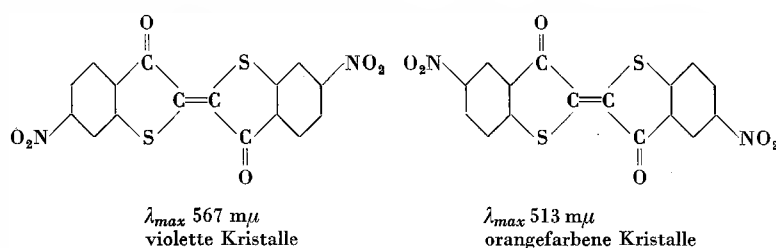
* Herrn Kollegen H. GOLDSTEIN (Lausanne) sei auch an dieser Stelle für die lebenswürdige Überlassung einer größeren Zahl interessanter Präparate der herzlichste Dank ausgesprochen.

nung⁷. Bereits sechs Jahre nach der Synthese des Thioindigos durch P. FRIEDLÄNDER wurde auf der internationalen Tagung der Chemiker-Koloristen in Turin 1911 an Hand von Ausfärbungen auf die großen Farbschiede hingewiesen, die bei Thioindigofarbstoffen mit wechselnder Stellung der Auxochrome auftreten. Befinden sich die Auxochrome in 6,6'-Stellung, so sind die Farbtöne gegenüber dem Thioindigo hypsochrom verschoben, befinden sie sich aber in 5,5'-Stellung, bathochrom. So ist die Ausfärbung des 6,6'-Dimethylmercaptothioindigo scharlachrot, diejenige des 5,5'-Isomeren dagegen grau-violett. 6,6'-Diaminothioindigo ergibt gelbbraune Töne, das 5,5'-Isomere zieht mit grauer Farbe auf. In den 6,6'-Derivaten befinden sich die ringschlie-

Die Derivate mit den Auxochromen in 2,4- (6,6'-) Stellung absorbieren bei um so kürzeren Wellen, je größer die basizitätsverstärkende Wirkung des Auxochroms ist.

Genau entgegengesetzt verhalten sich die Isomeren mit den 2,5-ständigen (5,5'-) Auxochromen. Wie in andern Farbstoffreihen werden auch hier bei den 2,5-Isomeren die längstwelligen Banden sehr breit. Daher erklärt es sich, daß 6,6'-Diaminothioindigo auf der Faser ein Grau ergibt.

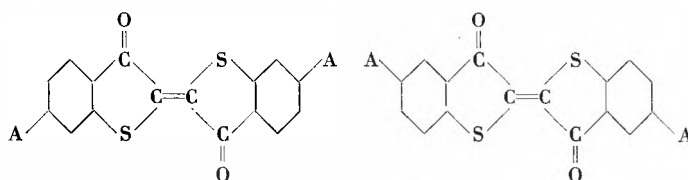
Sehr bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von N. S. DOKUNIKHIN und E. GERASIMENKO²⁰, welche bei den isomeren Dinitroderivaten folgende Farbtöne und Absorptionsmaxima feststellten:



Benden Schwefelatome und die Auxochrome in 2,4-Stellung zu den Carbonylchromophoren, in den 5,5'-Derivaten in der wirksamen 2,5-Stellung.

Wenn auch an den im Kongreßbericht¹⁸ beigebrachten Ausfärbungen der Verteilungssatz geradezu aufdringlich in Erscheinung tritt, so sind die Farbtöne der Ausfärbungen doch nur grobe qualitative Anhaltspunkte. A. WIEDEMANN¹⁹ hat vor kurzem die Spektren quantitativ ausgemessen. Hierzu mußten die Farbstoffe, zum Teil erstmals, in analysenreiner Form dargestellt werden. Bei einzelnen mußten neue Wege beschritten werden, da manche Patentvorschriften sich nicht ohne weiteres reproduzieren lassen. Als Lösungsmittel für die Messungen erwies sich Dimethylformamid als gut geeignet:

Nun kehren sich die Beziehungen um. Im 5,5'-Dinitrothioindigo befinden sich die beiden Chromophore CO - und NO_2 in 2,4-Stellung zum Auxochrom, beim 6,6'-Dinitroindigo stehen die beiden Chromophore in *p*-Stellung zueinander und damit in 2,5-Stellung zum Auxochrom. Hier tritt der Verteilungssatz der Chromophore in Erscheinung. Dieser Verteilungssatz der Chromophore bildet das Gegenstück zum Verteilungssatz der Auxochrome. An dieser Stelle muß hingewiesen werden auf eine Untersuchung von P. W. SADLER²¹ aus dem Jahre 1956. Die von diesem Forscher erhaltenen Resultate beweisen, daß der Verteilungssatz der Auxochrome und der Chromophore auch in der Indigoreihe Gültigkeit besitzt.



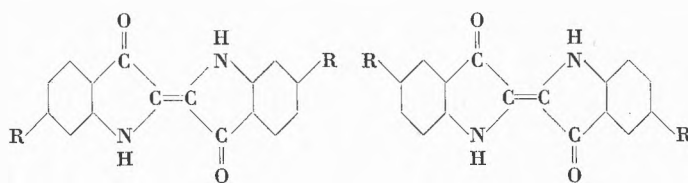
A = H—	$\lambda_{\max}$ 543 m μ (rosa)		
A = Cl—	$\lambda_{\max}$ 539 m μ (rosa)	$\lambda_{\max}$ 556 m μ (rosa)	
A = C ₂ H ₅ S—	$\lambda_{\max}$ 531 m μ (orange)	$\lambda_{\max}$ 573 m μ (blauviolett)	
A = C ₂ H ₅ O—	$\lambda_{\max}$ 473 m μ , Schulter bei: $\lambda_{\max}$ 515 m μ (orange)	$\lambda_{\max}$ 584 m μ (violettblau)	Lösungsmittel: Dimethylformamid
A = H ₂ N—	$\lambda_{\max}$ 452 m μ , Schulter bei: $\lambda_{\max}$ 490 m μ (orange)	$\lambda_{\max}$ 638 m μ (blaugrün)	

¹⁸ *Assemblea Generale dei Chimici Coloristi, Torino, Maggio 1911.* S. 56.

¹⁹ A. WIEDEMANN, Diss. Basel 1964.

²⁰ N. S. DOKUNIKHIN und E. GERASIMENKO, *J. allg. Chem. (russ.)* 77 (1961) 509.

²¹ P. W. SADLER, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 316.

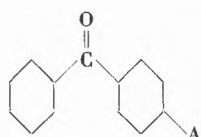


R =	λ_{max}	λ_{max}
O_2N-	635 m μ	580 m μ
H-	605 m μ	605 m μ
Cl-	590 m μ	620 m μ
CH_3O-	570 m μ	645 m μ

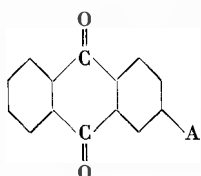
Lösungsmittel: Tetrachloräthan

Auch die Messungen von S. K. GUHA, I. N. CHATTERJEE und A. K. MITRA²² an einigen Kondensationsprodukten von Acenaphthenchinon bzw. Benzaldehyd mit Oxythionaphthenen passen gut in den Rahmen.

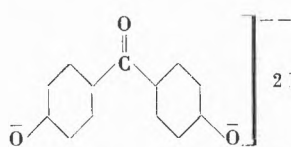
Dem bisher übersehenen Verteilungssatz der Chromophore kommt ebenfalls weitreichende Bedeutung zu. Dies ergibt sich schon bei einem flüchtigen Überblick über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei Anthrachinonderivaten. Im Anthrachinon sind zwei Chromophore zwischen zwei Benzolringen eingeschlossen, ähnlich wie im Thiodiphenylamin und Phenoxazin zwei Auxochrome. Vergleichen wir Benzophenone mit *p*-ständigen Auxochromen mit den entsprechenden Anthrachinonen, so sehen wir, daß der Unterschied in der Einführung eines zweiten Carbonylchromophors in *m*-Stellung (3,4-Stellung) zu den Auxochromen besteht. Dieser *m*-ständige Chromophor übt einen starken bathochromen Effekt aus:



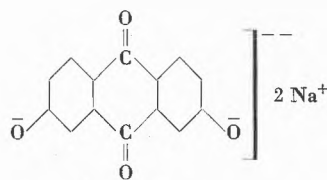
A = $-OH$:	farblos, 286 m μ
A = $-NH_2$:	farblos, 334 m μ
A = $-ONa^+$:	farblos, 348 m μ



blaßgelb,	372 m μ
gelborange,	450 m μ
orangerot,	470 m μ



farblos, 358 m μ



eosinrot, 510 m μ

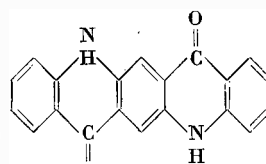
(λ_{max} der alkoholischen Lösungen)

Dem Farbenchemiker geläufig ist die empirisch gefundene Regel, daß von den isomeren Anthrachinonderivaten mit zwei Auxochromen die 1,4-Derivate am tiefsten farbig sind. In diesen stehen die zueinander *p*-ständigen Auxochrome zu jedem Carbonylchromophor

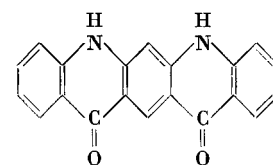
²² S. K. GUHA, I. N. CHATTERJEE und A. K. MITRA, *Chem. Ber.* 94 (1961) 3297.

in 2,5-Stellung; hier addieren sich die Wirkungen entsprechend dem Verteilungssatz der Auxochrome und dem Verteilungssatz der Chromophore.

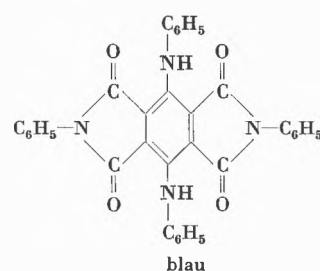
Der vereinten farbvertiefenden Wirkung aufgrund des Verteilungssatzes der Auxochrome und des Verteilungssatzes der Chromophore begegnen wir ferner im wichtigen Pigmentfarbstoff Chinacridon und den von H. HOPFF²³ synthetisierten Diaminopyromellithsäureimiden und -anhydriden:



I. violettrot²⁴



II. gelb²⁵



blau

Hier stehen jedem Chromophor zwei Auxochrome in 2,5-Stellung gegenüber und jedem Auxochrom zwei Chromophore ebenfalls in 2,5-Stellung. Die mit dem violettroten Chinacridon I isomere Verbindung II, in welcher die Chromophore und Auxochrome zueinander 2,4-ständig sind, ist nur gelb.

Es versteht sich von selbst, daß es notwendig sein wird, das Gebiet nach verschiedenen Richtungen auszubauen. Es soll insbesondere überprüft werden, inwieweit der Verteilungssatz der Auxochrome und Chromophore auf dem Gebiet der Aminobenzochinone, der Lignone und vielleicht auch der unsubstituierten Verbindungen vom Indigotypus Gültigkeit besitzt.

Es erhebt sich nun die schwerwiegende Frage, ob sich beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis für die geschilderten Phänomene eine plausible Erklärung geben läßt. Wie bereits hervorgehoben wurde, reicht die Mesomerielehre, welche die Wirkungsweise zueinander in Konjugation stehender Auxochrome und Chromophore durchaus verständlich macht, in ihrer ursprünglichen Form für den Verteilungssatz nicht aus.

Nun gibt es außer der Elektronenpaarmesomerie noch andere Ursachen für das Auftreten von Farbe, nämlich die Einelektronenmesomerie in Radikalsalzen und die Donor-Akzeptor-Beziehungen in Molekülverbindungen

²³ H. HOPFF und B. K. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1645, 44 (1961) 700, 45 (1962) 1287, 1799; dieselben und P. DOSWALD, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 757.

²⁴ H. LIEBERMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 518 (1935) 245.

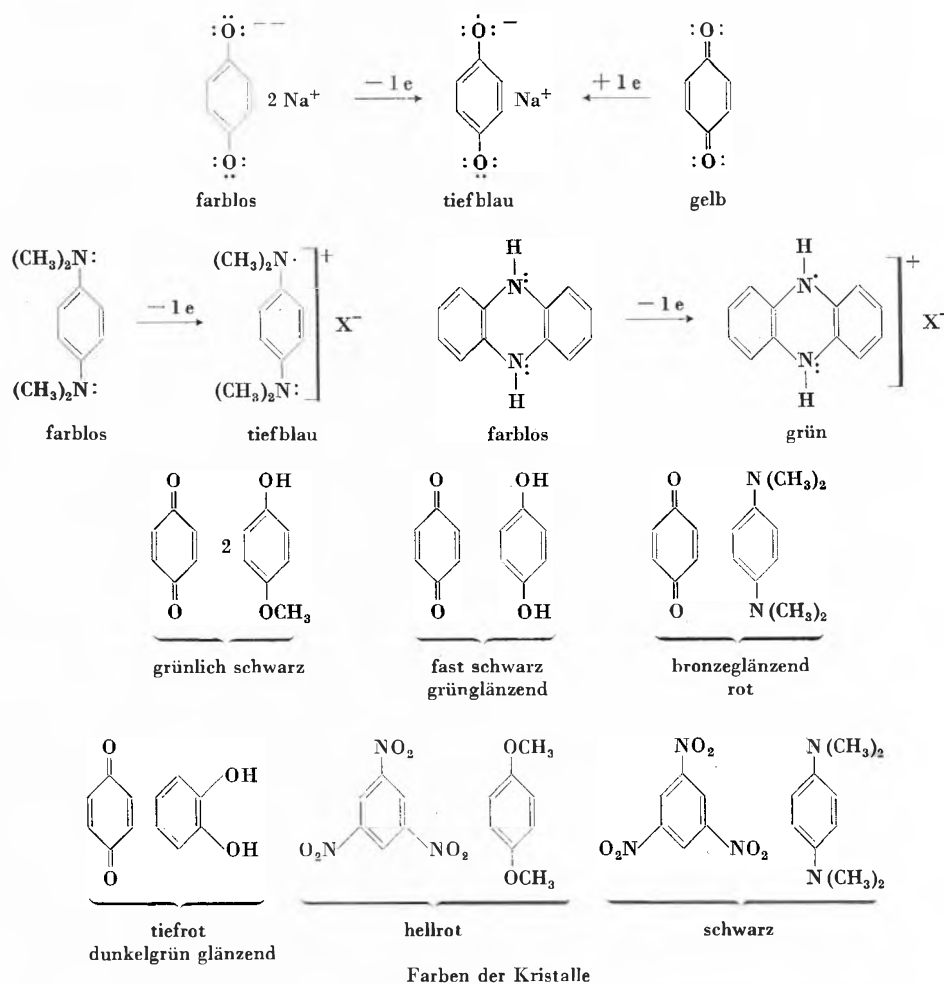
²⁵ A. ECKERT und F. SEIDEL, *J. prakt. Chem.* [2] (1921) 102, 355.

wie den Chinhydronen, den Molekülverbindungen aromatischer Polynitrokörper und bei der von F. KRÖHNKE²⁶ untersuchten interionaren Mesomerie.

Mit aller gebotenen Vorsicht und Zurückhaltung sei nun ein Deutungsversuch in knapper Form zur Diskussion gestellt. In den Verbindungen mit zum Chromophor 2,5-ständigen Auxochromen stehen diese zueinander in *p*-Stellung wie im Hydrochinondimethyläther, dem Hydrochinon und den *p*-Phenylendiaminen. Die 3,4-ständigen befinden sich zueinander in *o*-Stellung wie bei Brenzcatechinderivaten, *o*-Phenylendiaminen, dem Phenoxazin, Thiodiphenylamin, Dihydrophenazin, Thianthren u.a.m. Zu einem Auxochrom 2,5- bzw. 3,4-ständige Chromophore befinden sich zueinander in *p*- bzw. *o*-Stellung, wie z.B. bei Benzochinon, Naphthochinon, Anthrachinon, Mehrkernchinonen. Nun sind es gerade die Verbindungen mit *p*- oder *o*-ständigen Auxochromen oder Chromophoren, welche besonders befähigt sind, Radikalsalze und tieffarbige Molekülverbindungen zu liefern. Es sei nur an einige altbekannte Beispiele erinnert:

Die Radikalsalze absorbieren bei auffallend langen Wellen. Auffallend ist, daß Alkylierung bei den Radikalsalzen vom Typus des *p*-Phenylendiamins und Benzidins sehr stark bathochrom wirkt. So zeigt das Radikalsalz aus *p*-Aminodimethylanilin λ_{max} 555 m μ (Wursters Rot), dasjenige aus Tetramethyl-*p*-phenylendiamin λ_{max} 624 m μ (Wursters Blau). Den gleichen Effekt kann man bei den Molekülverbindungen der Chinone und der Polynitrokörper beobachten. Wir treffen ihn aber auch noch an im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes der Auxochrome, wie oben bei der Besprechung der Nitro-*p*-phenylendiamine gezeigt wurde. Bei der Bildung eines Radikalsalzes springt ein Elektron vom Elektronendonator auf den Elektronenakzeptor über. Aber auch ohne daß es zur Elektronenübertragung kommt, wie bei den noch nicht ionisierten Molekülverbindungen der angegebenen Art, treten beachtliche Farbeffekte auf. Hier, wie auch bei der interionaren Mesomerie, genügt es, daß sich ein polarisierbarer Elektronendonator in unmittelbarer Nachbarschaft eines polarisierbaren Elektronenakzeptors befindet. So ist schon eine Mischung von Anilin und Nitrobenzol rot. Im Gegensatz zu N-Methylchinoliniumchlorid und -perchlorat, die beide farblos sind, ist N-Methylchinoliniumjodid mit dem leicht polarisierbaren Jodion

²⁶ F. KRÖHNKE, *Angew. Chem.* 64 (1952) 401; *Chem. Ber.* 86 (1953) 1132 (mit I. VOCT), 87 (1954) 1126, 88 (1955) 851, 90 (1957) 2236; *J. prakt. Chem.* [4] 6 (1958) 235.



(Elektronendonator) in festem Zustand und in konzentrierter Lösung gelb (F. KRÖHNKE, *l.c.*).

KAUFFMANN'S Basizitätsbestimmungen an den Salzen der Polymethoxytriphenylcarbinole haben trotz ihrer Ungenauigkeit eindrucklich bewiesen, daß die Farbsalze mit dem Hydrochinondimethyläthersystem (2,5-Stellung) sehr hydrolysenempfindlich sind, daß also trotz der tiefen Farbe die unbesetzten Elektronen nur in geringem Umfang auf den Chromophor (Elektronenakzeptor) übertragen werden. So vermuten wir, daß im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes die gleiche Farbursache vorliegt wie bei den farbigen Molekülverbindungen und bei der interionaren Mesomerie. Bei den Molekül-

verbindungen und der interionaren Mesomerie besteht die Donor-Akzeptor-Beziehung zwischen zwei Partikeln, im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes aber würde diese Beziehung innerhalb ein und derselben Partikel erfolgen.

Wir richten an die Fachgenossen, welche über das erforderliche physikalische und mathematische Rüstzeug verfügen, die Bitte, diese Hypothese einer kritischen Prüfung zu unterwerfen und sich zu äußern, ob eine derartige Anschauung vertretbar ist. Auf jeden Fall würden wir es als Gewinn betrachten, wenn diese empirisch abgeleiteten Regeln den synthetisch arbeitenden Chemikern einige Anregung geben könnten.

Verzeichnis der Beiträge

Table des matières

Contents

G. BOOTH: The History and Development of Phthalocyanine Chemistry	201
G. M. BLACKBURN, D. E. U. EKONG, A. H. NEILSON, and Lord TODD: Xylindein	208
B. L. KAUL, R. SRINIVASAN and K. VENKATARAMAN: Structures of Azoic Coupling Components and Azoic Dyes	213
P. LOCHON et H. WAHL: Action des diazoïques sur certains composés anilino-vinylés hétérocycliques	218
O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER: Untersuchungen über die Wasserstoffbrücke in <i>o</i> -Hydroxy-azofarbstoffen	224
H. HOPFF und V. KÄPPELI: Über Küpenfarbstoffe der Aza-Anthrachinon-Reihe	228
P. KNIEL: Zur Einführung von Heteroatomen in die α -Stellungen von 9,10-Anthrachinon durch Diels-Alder-Synthese	235
H. LARIVÉ, R. DENNILAULER et R. BARALLE: Mécanismes réactionnels de la synthèse des thiocarbocyanines mésométhylsubstituées	238
A. PUGIN et J. VON DER CRONE: Cyclisation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) en <i>trans</i> -quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)	242
R. SUREAU: Sur la constitution des complexes de fer de dérivés <i>o</i> -hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique	254
W. E. STEPHEN: The Early Work on Reactive Dyes for Cellulose	261
M. CAPPONI und R. C. SENN: Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen und deren Verhalten in der Foulardfärberei	271
O. THUMM und J. BENZ: Die Analyse von Reaktivfärbungen auf Cellulosefasern	286
U. SCHWIETER, H. R. BOLLIGER, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, G. ENGLERT, M. KOFLER, A. KÖNIG, C. v. PLANTA, R. RÜEGG, W. VETTER und O. ISLER: Synthesen in der Carotinoid-Reihe, 19. Mitteilung	294
J. H. MERZ, P. A. STRAUB und E. HEILBRONNER: Berechnung der Absorptionsspektren von all- <i>trans</i> -Polyenen mittels eines «Molecules in Molecules»-Modelles	302
J. NYS, A. VAN DORMAEL and G. VERBEKE: Phosphorus Containing Polymethine Dyes	315
H. D. FÖRSTERLING und H. KUHN: Berechnung der Absorptionsspektren eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen und eines Tetrabenzporphyrins	322
E. DALTROZZO, G. SCHEIBE und J. SMITS: Die Tautomerie der Chinolinrotfarbstoffe	325
G. EIGENMANN: Photochemie der Farbstoffe, IV: Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand	333
R. WIZINGER: Der Verteilungssatz der Auxochrome	339

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina hat die Direktorin des Strahlenbiologischen Institutes der Universität Zürich, Frau Professor HEDI FRITZ-NIGGLI, zum Mitglied gewählt.

Professor ARTHUR STOLL, Präsident des Verwaltungsrates der Sandoz AG, erhielt die Hanbury-Memorial-Medaille, die höchste Auszeichnung der Pharmaceutical Society of Great Britain.

Adolf-Fick-Preis. Dr. M. KLINGENBERG, Dozent für physiologische Chemie an der Universität Marburg, erhielt für seine Forschungsarbeiten über Mitochondrien den Adolf-Fick-Preis.

Den Anschlußpreis des Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstädter-Preises von 1964 erhielten Dr. O. LÜDERITZ, Max-Planck-Institut für Immunbiologie in Freiburg im Breisgau, Prof. Dr. L. DE MINOR, Pasteur-Institut in Paris, Dr. I. und F. ORSKOV, Staatliches Seruminstitut in Kopenhagen, und Prof. Dr. B. D. STOCKER, Lister-Institut in London.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. techn. BRUNO BÖHLEN hat sich auf Beginn des Sommersemesters 1965 an der Abteilung für Chemie für das Gebiet «Instrumentelle Meßmethoden in der chemischen Technik (mit Berücksichtigung von Problemen der Lufthygiene)» habilitiert.

Universität Freiburg. Diplomingenieur Dr. phil. EDWIN HUGENTOBLE wurde mit einem Lehrauftrag für experimentelle Physik betraut.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat ernannte RONALD MERMOD zum außerordentlichen Professor für Nuclearphysik, GILBERT TURIAN zum außerordentlichen Professor für Mikrobiologie und ALFRED FRÖHLICHER zum ordentlichen Professor für Mathematik.

Technikum Burgdorf. Zum hauptamtlichen Lehrer für Physik ist Dr. CHRISTIAN GFELLER, Meyrin, gewählt worden.

Sandoz AG. Die Generalversammlung wählte für Herrn F. IMHOFF, der sich für eine Wiederwahl nicht mehr zur Verfügung stellte, als neues Mitglied des Verwaltungsrates Herrn Dr. h.c. HEINRICH KÜNC.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Mai: Prof. Dr. W. D. OLLIS (Department of Chemistry, The University, Sheffield, England), Modern Aspects of Structure Determination. – 3. Juni: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), Metallkomplexe der Mercaptophosphine. – 17. Juni: Prof. Dr. H. DAUBEN (University of Washington, Seattle), Aromatic and Pseudoaromatic Character of Organic Compounds.

Berner Chemische Gesellschaft. 21. Mai: Prof. Dr. L. JAENICKE (Institut für Biochemie der Universität Köln), Modelle und Modellreaktionen im C₁-Stoffwechsel. – 31. Mai: Prof. Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut, Göttingen), Protonenübertragung, Säure-Base-Katalyse und enzymatische Hydrolyse. – 11. Juni: Dr. A. MEYER (Ciba Photochemie AG, Basel/Fribourg), Das Silberfarbbleichverfahren und seine Anwendung in der Farbphotographie.

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Mai: Prof. Dr. G. J. POPJÄK (Milstead Laboratory of Enzymology, Sittingbourne, Kent, England), Thema noch nicht festgelegt. – 9. Juni: Prof. Dr. V. GOLD (Department of Chemistry, Kings College, University of London), Thema noch nicht festgelegt.

Photographisches Kolloquium der ETH. 20. Mai: Prof. Dr. V. RONCHI (Istituto Nazionale di Ottica, Arcetri-Firenze), Relations entre les images visuelles et les images photographiques. – 10. Juni: Dipl. Ing. J. VERELST (Gevaert-Agfa N.V., Mortsel/Antwerpen), Das Rotargo-Verfahren.

Société chimique de Genève. 11 juin: Professeur H. DAUBEN (University of Washington, Seattle), Aromatic and Pseudoaromatic Character of Organic Compounds.

Section de chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 19 mai: Prof. Dr. W. D. OLLIS (Department of Chemistry, The University, Sheffield, England), Modern Aspects of Structure Determination. – 16 juin: H. J. DAUBEN (Stanford Research Institute), Aromatic and Pseudoaromatic Character of Organic Compounds (Heptalene, 8,8-diphenylheptfulvene, Tropenylradical, Tropenide Anion). 17 h. 30 à l'Ecole de Chimie, Lausanne.

Schweizerische Brandschutzausstellung. Vom 16. bis 23. Juni 1965 findet im Fachmessegebäude «Zürich-Tor» in Spreitenbach bei Zürich eine Ausstellung für Brandverhütung und Brandbekämpfung statt. Vier Organisationen haben das Patronat übernommen, nämlich die Beratungsstelle für Brandverhütung, der Brandverhütungsdienst für Industrie und Gewerbe, der Schweizerische Feuerwehrverein und die Vereinigung kantonaler Feuerversicherungsanstalten. Der Sektor *Brandverhütung* umfaßt den baulichen Brandschutz, Stoffe und Waren, elektrische Einrichtungen; ferner Gefahrenhinweise, Betriebsüberwachung, Erfassung und Behebung von brandschutztechnischen Mängeln, usw. Themen der *Brandbekämpfung* sind Alarminrichtungen, Rettung von Menschen, Tieren und Sachen, das Löschen und der eigentliche Feuerwehrdienst mit seinen Fahrzeugen und Geräten. Das Ausstellungssekretariat «Zürich-Tor» in Spreitenbach erteilt weitere Auskünfte.

Betriebsmessung von Stoffwerten. Die VDE/VDI-Fachgruppe Elektrisches und Wärmetechnisches Messen veranstaltet zusammen mit dem Ausschuß «Analysengeräte» der Namur (Normenarbeitsgemeinschaft für Meß- und Regeltechnik in der chemischen Industrie) am 2. und 3. Juni 1965 in Köln unter wissenschaftlicher Leitung von Dr. H. ENGELHARDT, Frankfurt am Main, und Dr. H. HUMMEL, Höchst, eine Fachtagung «Betriebsmessung von Stoffwerten». Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an die Geschäftsstelle der VDE/VDI-Fachgruppe Elektrische und Wärmetechnische Messen, 4 Düsseldorf 10, Postfach 10250.

Eine internationale Konferenz über Industriechemie findet vom 13. bis 17. Juni 1965 im Hilton-Hotel in London statt. Auskunft erteilt The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square London, S.W. 1 (England).

Die Jahrestagung 1965 der Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.) findet am 24. und 25. Juni in Frankfurt am Main statt. Sie ist gleichzeitig die 60. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen. Das ausführliche Programm steht allen Interessenten bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, kostenlos zur Verfügung.

IV. Internationale Chemiefasertagung in Dornbirn. Am 14. und 15. Juli 1965 veranstaltet das Österreichische Chemiefaser-Institut in Dornbirn eine internationale Tagung mit dem Rahmenthema «Der Wandel des textilen Qualitätsbegriffes im Zeichen der Chemiefasern». Näheres ist zu erfahren durch das Österreichische Chemiefaser-Institut, Wien IV, Plößlgasse 8.

Internationale Ferienkurse über Theoretische Chemie. Unter dem Patronat des Science Committee der Nato findet in der Zeit vom 6. bis 24. September 1965 in Konstanz ein Kurs über «Chemische Elementarprozesse» statt. Die Leitung hat Prof. Dr. H. HARTMANN, Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main. Anmeldungen sind bis zum 30. Juni 1965 zu richten an: Ferienkurs, Institut für physikalische Chemie, 6 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Straße 11.

Journées Internationales d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux. Die Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie (S.E.R.A.I.) veranstaltet vom 6. bis 8. Oktober 1965 in Brüssel eine internationale Tagung zum Thema der Oxydation von Metallen bei hohen Temperaturen unter Einwirkung von Gasen, Druckwasser und Wasserdampf. Auskunft und die Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich bei Monsieur C. SONNEN, Secrétaire des Journées Internationales

d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux, c/o S.E.R.A.I., 1091, chaussées d'Alseberg, Bruxelles 18 (Belgique).

2. Europäisches Symposium über die Korrosionsinhibitoren. Dieses Symposium findet vom 24. bis 26. September 1965 in Ferrara (Italien) statt und wird organisiert vom Korrosionsforschungszentrum «Aldo Daccò» des Chemischen Institutes der Universität Ferrara. Es ist gleichzeitig die 29. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Nähere Auskunft erteilt das Sekretariat des 2. Europäischen Symposiums «Inhibitoren», c/o Istituto di Chimica, Università, Via Scandiana, 25, Ferrara (Italien).

Beratung über Korrosionsfragen durch das Dechema-Institut. Im Dechema-Institut in Frankfurt am Main können künftig neben Literaturrecherchen auch experimentelle Untersuchungen von Korrosionssystemen sowie Versuche zur Aufklärung von Korrosionsschäden vorgenommen werden. Dazu stehen die Einrichtungen für folgende Untersuchungsmethoden zur Verfügung: 1. Dauertauchversuche, Kochversuche, Rührversuche, Kurzzeitprüfungen mit Klimaeinwirkungen. 2. Potential- und Strommessungen, Aufnahme von Stromspannungskurven. Für Untersuchungen und Beratungstätigkeit werden dem Auftraggeber die Selbstkosten in Rechnung gestellt.

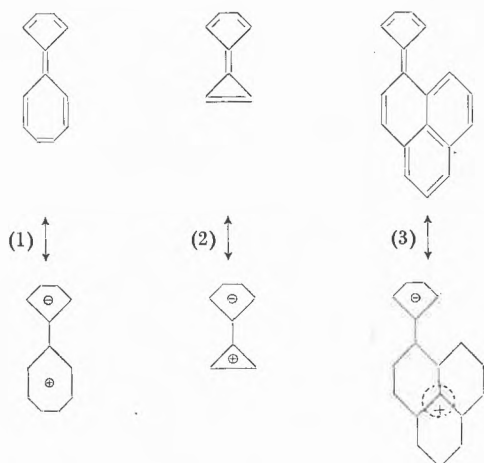
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Sitzung vom 17. Februar 1965

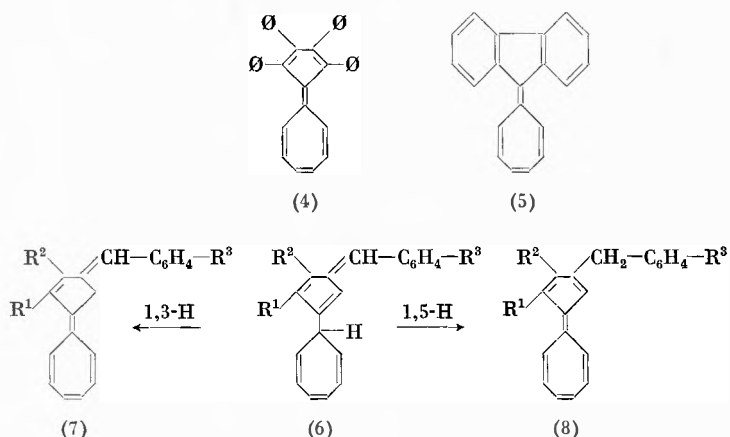
Dr. H. PRINZBACH (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), *Neuartige Polyene mit zyklischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen*

In den dipolaren Grenzformeln der Kohlenwasserstoffe Sesquifulvalen (1), Calicen (2) und Phenafulvalen (3) verknüpft die zentrale Einfachbindung jeweils zwei relativ stabile organische Ionen.



Während (1) nur in Lösung existiert, durch spektrophotometrische Daten und chemische Umsetzungen indes eindeutig bestimmbar ist, sind die im Fünfring vierfach phenyl-substituierten (4)¹ und die zweifach anellierte (5)² Derivate von (1)

beständig. Einfachere Abkömmlinge lassen sich durch prototrope Umwandlung der Fulvene (6) gewinnen. Im Gegensatz zu den Befunden in der anellierten Reihe (6a) – es wird nur eine formale 1,5-Wasserstoffverschiebung zu (8a) beobachtet³ – konkurriert bei der analogen Umlagerung von (6b) mit zunehmendem Akzeptor-Charakter von R³ die Bildung der vinylgen Heptafulvene (7b)⁴



(a) : R¹-R² = -C₆H₄-; R³ = -CN, -Cl, -H, -OCH₃, -N(CH₃)₂
(b) : R¹ = R² = H; R³ = -CN, -Cl, -H, -OCH₃, -N(CH₃)₂

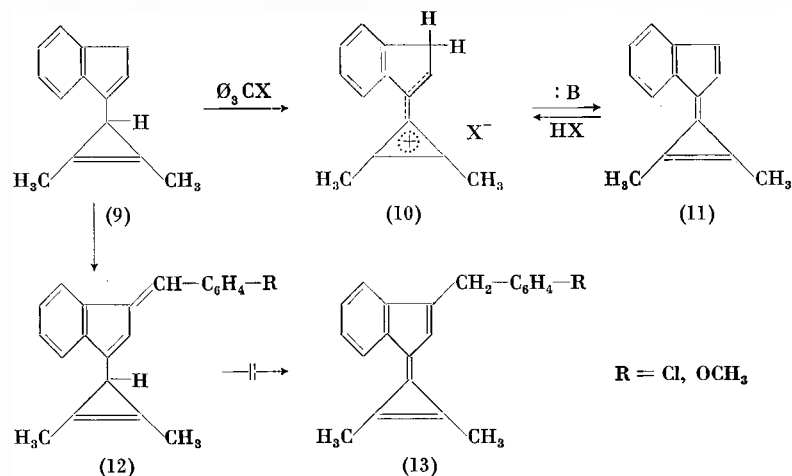
Das chemische Verhalten dieser Substanzklasse – glatte Addition von Säuren und von starken Basen, Ort des elektro-

¹ H. PRINZBACH, *Angew. Chem.* 73 (1961) 169.

² H. PRINZBACH und D. SEIP, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.

³ H. PRINZBACH und D. SEIP, *Angew. Chem.* 73 (1961) 169.

⁴ H. PRINZBACH und W. ROSSWOG, *Tetrahedron Letters* (London) 19 (1963) 1217.



philen Angriffs, Leichtigkeit der Adduktbildung mit TCÄ bzw. MSA – ist im Einklang mit der im Übergangszustand begünstigten π -Elektronendelokalisierung. Systematische NMR-Untersuchungen an 4 bis 8 sowie deren konjugaten Säuren weisen das Sesquifulvalensystem als typisches Polyolefin mit streng alternierenden Einfach- und Doppelbindungen aus. Unter Annahme einer solchen Bindungsalternanz führten MO-Berechnungen⁵ für (1) zu einer experimentell verifizierten N-V'-Anregung (berechnet 3,20 eV; gefunden 3,16 eV).

Die Synthese des ersten Calicen-Derivates, des 5,6-Dimethylbenzo(a)calicens (11) gelingt durch Hydrideliminierung aus dem Cyclopropenyl-inden (9) zu dem Caliceniumpulver (10) und vorsichtiger Basenbehandlung⁶.

(11) ist nur in verdünnter Lösung existenzfähig; wie das vinyloge (8a) ist (11) eine recht starke Base und wird z.B. einer Hexan-Lösung mit 15% HClO_4 als (10) entzogen. Entsprechend ist (10) nur eine schwache Säure; in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ werden die Methylenprotonen nicht nachweisbar ausgetauscht.

Die aus (9) gewonnenen kristallinen Cyclopropenyl-fulvene (12) werden unter den milden Bedingungen, welche die proto-

trope Umwandlung der Cycloheptatrienylfulvene (6) in die Sesquifulvalene (8) ermöglichten, nicht zu den Calicen-Derivaten (13) isomerisiert. Da unter diesen Bedingungen kein H/D-Austausch am Dreiring von (12) beobachtet wird, sind hierfür nicht unbedingt thermodynamische Gründe verantwortlich.

Die stabilen «Phenafulvene» (15), Prototypen des zyklischen gekreuzt-konjugierten Systems (3), sind ausgehend vom Phenalen-1-on entweder über das kristalline Äthyloxoniumfluoroborat (14) oder durch direkte Kondensation mit den ausreichend C-H-aziden Komponenten Malodinitril bzw. Cyanessigester zugänglich⁷. (15a) und (15b) besitzen unterschiedliche Basizität: während (15a) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ inert ist, wird (15b) weitgehend zu (17b) protoniert. Bei der Einwirkung von Tetraphenyl-cyclopentadienyl-Natrium auf (14) wird ein tief blauschwarzes Produkt isoliert, dem im Einklang mit dem typisch amphoteren Charakter und den spektroskopischen Daten die Struktur des Tetraphenylphenafulvalens (18) zukommen dürfte.

Die aus den NMR-Daten der Phenalen-Abkömmlinge (15) abgeleitete π -Elektronenverteilung – mittels Doppelresonanzmessungen bei 100 MHz⁸ gelingt die Zuordnung sämtlicher Protonen – weist auf die für (15) erwartete Polarisierung der Molekeln im Sinne von (16) hin.

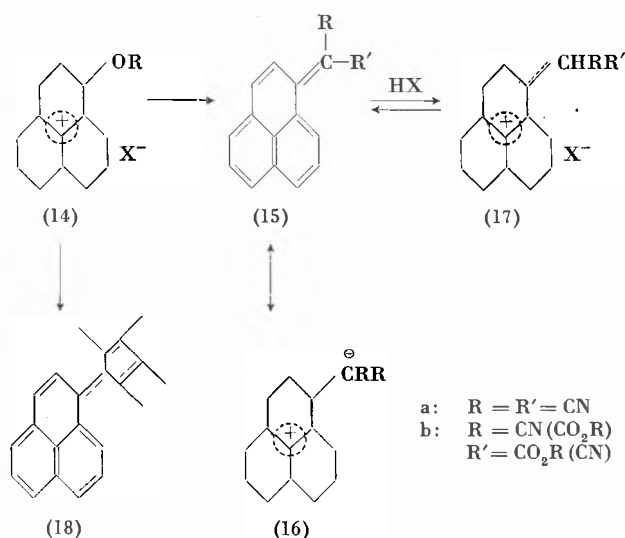
⁷ H. PRINZBACH und V. FREUDENBERGER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 346.

⁸ U. SCHEIDEGGER, Varian-Laboratorium, Zürich.

Autoreferat

Tagung über Schwimmbäder

Unter dem Patronat des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA) fand am 5. März in Basel, im Vortragsaal der Pro Aqua 1965 und im Anschluß an die Hauptmitgliederversammlung des Verbandes, eine Vortragstagung über den Bau und den Betrieb von Schwimmbädern sowie über die Badewasseraufbereitung statt. Obwohl diese Fragen nicht zum Aufgabenbereich des VSA gehören, bestehen zweifellos gewisse Berührungspunkte, weshalb sich der Verband für die Durchführung der Tagung einsetzte. – Dr. med. D. FABIAN, Bremen, referierte über «Neue Wege im Bäderbau und Bäderbetrieb» und zeigte an vielen Beispielen, wie sich in Deutschland in neuerer Zeit die Gestaltung von Badeanlagen und insbesondere ihre technische Ausführung entwickelte. Die Kombination von Hallen- und Freibädern habe sich als eine zweckmäßige und beliebte Verbindung erwiesen. Große Beachtung wird den hydraulischen Bedingungen geschenkt, unter welchen



⁵ T. NAKAJIMA in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (P.O. Löwdin und B. Pullman ed.), Academic Press, New York 1964, S. 451.

⁶ H. PRINZBACH, D. SEIP und U. FISCHER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 258.

die Erneuerung des Badewassers zu erfolgen habe. Um eine möglichst vollständige Erneuerung zu erzielen, wird das Wasser durch seitlich angeordnete Düsen in das Becken eingeführt. – W. HESS, Gesundheitsinspektor der Stadt Zürich, sprach über «Die hygienischen Anforderungen an Badewasser» und wies darauf hin, daß in der Schweiz klare und einheitliche Richtlinien hinsichtlich der Beschaffenheit des Badewassers noch fehlen. Den Badegästen soll ein hygienisch einwandfreies Wasser zur Verfügung stehen. Die Kontrollbehörden sind anzuweisen, wie sie die Prüfung des Wassers vorzunehmen haben. Die Aufbereitungsfirmen sollen sich bei der Erstellung der Installationen nach den Anforderungen richten können. Der Referent legte einen Entwurf für Badewassernormen vor, bei welchem die zulässigen Grenzwerte bezüglich der Wassertemperatur, des pH-Wertes, der Durchsichtigkeit, der Trübung, der Oxydierbarkeit, des Gehalts an Desinfektionsmitteln, der Keimzahl und des Colititers festgelegt sind. Wohl wird es nicht einfach sein, die Kontrollen bei allen Bädern und in

genügender Zahl durchzuführen. Der Vortragende warnte jedoch vor zu großer Sorglosigkeit im Betrieb von Schwimmbädern. – P. SCHÄTZLE, Chemiker am Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, berichtete über «Die Aufbereitung von Badewasser» und legte die Ergebnisse von Versuchen vor, die in Zürich mit verschiedenen Systemen zur Wasseraufbereitung durchgeführt wurden. Geprüft wurden offene und geschlossene Sandfilter sowie Kieselgur-Anschwemmfilter. Ferner untersuchte man die Wirkung verschiedener Desinfektionsmittel wie Chlor, Ozon und Chlordioxyd. Die Versuche führten auf dem Gebiete der Badewasseraufbereitung zu wertvollen neuen Erkenntnissen. – An dieser Tagung wurde der Eindruck gewonnen, daß man über die Herstellung eines Badewassers, das den allgemeinen hygienisch-ästhetischen Anforderungen zu genügen vermag, recht gut Bescheid weiß. Weniger klar waren die Auskünfte mit Bezug auf gewisse Infektionsgefahren in öffentlichen Bädern. Es fehlte das Referat eines Vertreters der humanen Bakteriologie und Epidemiologie. F. Zehender

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1965, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1965	Total Jan.-Febr. 1965	Februar 1964	Total Jan.-Febr. 1964	Februar 1965	Total Jan.-Febr. 1965	Februar 1964	Total Jan.-Febr. 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3006	5852	2926	5237	14272	28657	12821	24355
Organische chemische Erzeugnisse	29	61638	116976	45052	107345	43990	88756	36204	73071
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	40216	83858	32688	69612	7662	14082	6643	13428
Düngemittel	31a	59	140	55	86	4246	6545	3906	6123
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten	32	52034	103449	49653	98689	11181	23262	8109	17922
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	9433	17493	7671	13595	4838	9238	3195	8341
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4461	9261	4030	8498	2786	5985	2842	5280
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	445	888	698	1351	1236	2660	1164	2077
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	242	468	295	437	363	677	387	761
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	19	34	7	15	251	684	375	686
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	13002	22742	12525	22531	6946	14145	5637	11533
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	11637	20993	10124	19945	20676	43513	18646	37656
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3300	6644	3367	6549	13480	27694	13614	28135
Total		199492	388798	169091	353890	131927	265898	113543	229368

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 18,0 % + 9,9 %

+ 16,2 % + 15,9 %

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 1510.01, 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.

Gesamtschweizerische Ausfuhr
aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1965, kumulativ für Januar – Februar 1965,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan. und Febr. 1965	Februar 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan. und Febr. 1964
Maschinen und Apparate	225 411	23,0	416 545	216 783	24,0	389 344
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	59 342	6,1	106 147	58 408	6,5	99 054
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	40 844	4,2	78 085	38 646	4,3	71 997
Diverse Fahrzeuge	4 922	0,5	8 754	5 959	0,7	10 373
Diverse Metalle	58 112	5,9	109 186	48 643	5,4	90 794
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	30 729	3,1	61 048	24 638	2,7	50 875
Uhren	123 396	12,6	223 410	118 180	13,1	205 793
Chemische Erzeugnisse	199 492	20,4	388 798	169 091	18,7	353 890
Textilien*	115 676	11,8	217 646	114 180	12,6	213 179
Erzeugnisse übriger Industrien	122 006	12,4	232 289	108 061	12,0	203 938
Total	979 930	100,0	1 841 908	902 589	100,0	1 689 237

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
* Ohne Position 5910.01

+ 8,6 %

+ 9,0 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan. und Febr. 1965	Februar 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan. und Febr. 1964
Maschinen und Apparate	112 414	9,2	224 868	135 661	10,8	271 109
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	57 590	4,7	106 005	53 480	4,3	105 145
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	22 920	1,9	43 003	21 656	1,7	42 346
Diverse Fahrzeuge	104 766	8,5	219 460	153 292	12,3	289 250
Diverse Metalle	186 867	13,8	328 994	135 716	10,8	265 992
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	36 707	3,0	78 579	37 422	3,0	64 699
Uhren	5 698	0,5	10 248	4 471	0,4	8 600
Chemische Erzeugnisse	131 927	10,7	265 898	113 543	9,1	229 368
Textilien*	137 360	11,2	258 721	133 973	10,7	262 061
Erzeugnisse übriger Industrien	446 976	36,5	875 238	461 138	36,9	957 038
Total	1 225 225	100,0	2 411 014	1 250 352	100,0	2 495 608

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
* Ohne Position 5910.01

– 2,0 %

– 3,4 %

Pakistan

Gemäß der *Gazette of Pakistan* vom 20. Februar 1965 wurden die Einfuhrvorschriften für das 1. Semester 1965 wie folgt ergänzt: Die Beschränkung der Einfuhr von Direktfarbstoffen gemäß Freiliste auf Lieferungen aus Großbritannien wurde aufgehoben. Solche Farbstoffe können nunmehr aus allen Ländern bezogen werden. Ferner ist jenen Importeuren, die Akkreditiv in Höhe von 25 000 pRs für die Einfuhr von Chemikalien eröffnen, nunmehr gestattet, für 4% des Akkreditivwertes Soda nach Westpakistan einzuführen. Die Beschränkung der Einfuhr von Saccharin (ausgenommen Dulcin und P-4000) auf Tabletten in kleinen Packungen wurde fallengelassen.

Bolivien

Auf Grund des Decreto Supremo Mr. 06021 wird außer den bisherigen konsularischen Abfertigungsgebühren eine «Comission» erhoben, und zwar in Höhe von 5% der für Konsulatsfakturen, Planilla de Gastos, Handelsrechnungen und gegebenenfalls Ursprungszeugnisse notwendigen konsularischen Stempelmarken.

Mexiko

Laut *Diario Oficial* vom 23. Februar 1965 wurde die Liste der einfuhrlizenzpflichtigen Waren um 319 Positionen des neuen Zollltarifs erweitert. Bei diesen Positionen handelt es sich in erster Linie um chemische Produkte, insbesondere Farbstoffe.

Argentinien

Gemäß Rundschreiben der Zentralbank Nr. 220 sind die Einfuhren von Rohstoffen für die Herstellung von Arznei-, Pflanzenschutz- und Düngemitteln von dem 100prozentigen Importvordepot befreit unter der Voraussetzung, daß für die betreffenden Einfuhren ein Zertifikat des Gesundheitsministeriums bzw. des Landwirtschaftssekretariats erteilt worden ist. Diese Befreiung gilt jedoch nur bei der Zahlungskondition Kasse gegen Dokumente oder Zahlung mittels Akkreditiv. Bei Vorauszahlungen und Devisenterminverkäufen muß nach wie vor das 100prozentige Importvordepot gestellt werden.

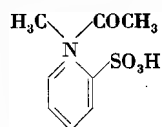
*Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen
Gesellschaft für chemische Industrie*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Paint Flow and Pigment Dispersion. Von T.C. PATTON. XII + 470 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 124 s. – Der Autor behandelt zu Anfang die verschiedenen Erscheinungsformen der Viskosität und die Methoden ihrer Messung sowie die Faktoren, welche sie beeinflussen. Logisch schließen sich Betrachtungen über die rheologischen Eigenschaften der Anstrichmittel an, namentlich über Streichfähigkeit, Verlauf, Abfließen, Absetzen und den Transport durch Rohrleitungen. Im Zusammenhang mit der Pigmentierung werden Ölabsorption, kritisches Pigmentvolumen, Dispergieren und Mahlen und die verschiedenen technischen Methoden und Apparate ausführlich besprochen. Schließlich folgen noch Kapitel, die sich mit den Problemen der Fertigung und des Auftragens der Anstrichfarben befassen. – Das Buch ist klar und didaktisch gut geschrieben und erläutert häufig durch geschickte graphische Darstellungen die Zusammenhänge. Trotz der vielen aufgeführten mathematischen Formeln kann auch der Leser, den mehr die qualitativen Verhältnisse interessieren, Nutzen aus diesem Werk ziehen. Wo gewünscht, ist ihm die Möglichkeit geboten, sich in die quantitativen Beziehungen zu vertiefen, wozu zahlreiche Rechenaufgaben und ihre Lösungen maßgebend mithelfen. Für jeden Hersteller von Anstrichstoffen, der sich um die physikalisch-chemischen Grundlagen seiner Verfahren bemüht, dürfte dieses Werk eine wertvolle Hilfe bedeuten. Es ist kein «Kochbuch» und auch keine einseitig theoretische Abhandlung, sondern wirkt im Sinne einer Hebung der Wissenschaft der Anstrichstoffe, ohne den Zusammenhang mit der Praxis zu verlieren.

E. Stocker

Chemical Binding and Structure. Von J.E. SPICE. XIV + 395 Seiten. Pergamon Press Oxford/London/Edinburgh/Paris/Frankfurt 1964. Steif geheftet 21 s. – Auf Seite 81 heißt es: "No adequate discussion of the precise way in which electron sharing holds two atoms together can be given in this book". Man kann nicht leugnen, daß der Autor alles getan hat, um dieser Zielsetzung nachzuleben. Geschrieben in einer diffusen, unpräzisen Sprache dürfte dieses viel zu breit angelegte und schlecht organisierte Werk in seiner verwirrungstiftenden Wirkung nur schwer zu überbieten sein. Was soll sich der Student vorstellen, wenn er z.B. über die Doppelbindung des Äthylens erfährt: "If the carbon orbitals are sp^3 hybrids, then clearly there can be little overlap in the double bond, which will be considerably less than twice as strong as two single bonds. This is in fact what is found by experiment" (Seite 96). Vielleicht wird ihn das weniger verwirren als die Tatsache, daß er nach sechs Seiten Diskussion über Zusammenhänge zwischen Struktur und Dissoziationskonstante K_a (übrigens definiert durch $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$) erfahren darf: "...no physical significance attaches to ΔG or K_a for these half reactions" (Seite 194). Und inwieweit ihm folgende Definitionen nützlich sein werden, bevor der Autor erklärt, was er unter "ease" (Kinetik?, Gleichgewicht?) verstanden haben möchte, bleibe dahingestellt: "Stability refers, or should refer, to the ease with which a compound decomposes into specified simpler compounds. Reactivity, on the other hand, relates to its ease of reaction with something else." Es ist nicht möglich eine einigermaßen vollständige Liste von Zitaten aufzuführen. Einige wenige Beispiele sollen genügen. Auf Seite 119 wird angegeben, man könne nur vier konventionelle Resonanzstrukturen für das Phenolat anion schreiben (statt fünf) und nur zehn für Triphenylmethyl (statt 44), (Seite 121). In seitenlangen Diskussionen über Konformationen, wobei übrigens solche der Symmetrie C_3 als "no symmetry" klassifiziert sind, kommt das Wort "conformation" nie vor. Formeln mit fünfwertigem Stickstoff werden geschrieben. Als eines der beiden Beispiele für "Optical activity due to restricted rotation" erhält der Student folgende Formel vorgesetzt (ohne zusätzliche Erklärungen auf Seite 353):



Ferner erfährt man: "Colour has no fundamental importance, but a brief discussion is worth while because of the practical aspects." (Seite 310) folgt ein Kapitel über "Colour due to electron delocali-

sation in molecules". Auf Seite 188 wird behauptet, eine Lösung von HCl in trockenem Toluol habe keinerlei "acidic properties". Usw. usw. – Für das Buch typisch sind die Wörtchen "therefore", "clearly", "necessarily", die häufig vorkommen. Dadurch wird dem Leser suggeriert, daß er es sich selbst zuzuschreiben hat, wenn er immer wieder stolpert, hängenbleibt oder dem Autor nicht zu folgen vermag. Der Leser wird gut daran tun, sich an jene Werke zu halten, die in der Bibliographie auf den Seiten 365 und 366 angegeben sind. – Die graphische Gestaltung des Einbandes ist dem Inhalt des Buches adäquat.

E. Heilbronner

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. – Die Biosynthese einer großen Zahl von Naturstoffen, die zum Teil sehr verschiedene Strukturtypen verkörpern, beginnt bei der Essigsäure bzw. bei Acetat. RICHARDS und HENDRICKSON prägen für diese Verbindungen den Begriff der Acetogenine, d.h. Stoffe, die aus Acetat stammen, wie etwa Digitoxigenin ein Stoff ist, der sich von Digitoxin herleitet. Obwohl Acetogenin eine sprachlich richtige Bezeichnung ist, dürfte der Begriff in der Praxis eher Verwirrung als Klarheit schaffen, denn bei der größten Zahl der «Acetogenine» ist wirklich nur der biosynthetische Grundstein das gemeinsame Merkmal. Damit ist nicht gesagt, daß ein nach diesem Leitgedanken geschriebenes Buch sinnlos sei. Im Gegenteil! Angesichts der Fülle des in den letzten Jahren publizierten Materials drängte sich dieser Gesichtspunkt als ordnendes Prinzip geradezu auf. So liegt tatsächlich eine sehr anregend geschriebene Übersicht vor über die Biosynthese der isoprenoiden Verbindungen, wie Monoterpene, Sesquiterpene, Diterpene, Triterpene, Carotinoide, Ubichinone, Cholesterin und alle weiteren Steroide, die aus Cholesterin entstehen. In den vorhergehenden Kapiteln werden zunächst die Prinzipien der biogenetischen Theorie (z.B. biogenetische Reaktionen dürfen die Prinzipien der *in vitro* festgestellten Reaktionsmechanismen nicht verletzen) und der Acetathypothese entwickelt. In zwei weiteren breitangelegten Kapiteln werden ein statistischer Überblick über die aus Essigsäure aufgebauten Verbindungen und die experimentelle Bestätigung abgehandelt. Hier werden vor allem auch die Fettsäuren, Aromaten und Sauerstoffheterocyclen diskutiert. – Die Literatur ist mit Sicherheit bis Ende 1962, in vielen Fällen auch bis Ende 1963 berücksichtigt. Das Buch enthält sehr viele Literaturzitate. In einem Anhang sind die für die statistische Auswertung benützten Verbindungen aufgeführt. Ein Autoren- und Sachverzeichnis bilden den Abschluß. Für den Naturstoffchemiker wird das interessante Werk eine Quelle vielfältiger Anregungen sein.

Ch. Tamm

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. – 1956 erschien beim gleichen Verlag K.H. GUSTAVSONs ausgezeichnetes Buch *The Chemistry and Reactivity of Collagen*. Inzwischen haben sich die Kenntnisse über die Struktur von Kollagen und Gelatine sehr vertieft, und von Seiten der Biochemie wird dem Kollagen lebhaftes Interesse entgegengebracht, da man eingesehen hat, daß die Kollagenfasern *in vivo* keineswegs so inert sind, wie man früher glaubte. Academic Press ist deshalb zu begrüßen, daß sie das vorliegende Buch von VEIS herausgebracht hat, nach dem vielerorts ein Bedürfnis bestand. Die Kapiteleinteilung zeigt deutlich das Ziel, das sich der Autor gesetzt hat: Das Kollagen. Die molekulare Charakterisierung der Gelatine. Die Umwandlung des Kollagens in Gelatine. Der Abbau der Gelatine. Die Rückbildung von Kollagen aus Gelatine. – Im Vordergrund stehen also die Fragen der Struktur und der Strukturveränderung beim Kollagen und seinen Abbauprodukten. Sie werden – unter Berücksichtigung der Literatur bis und mit 1962 – in souveräner Art und Weise dargestellt. Eine lückenlose Darstellung aller Forschungsergebnisse wird nicht angestrebt, dagegen ist dem Autor durch kritische Sichtung der Literatur eine übersichtliche Darstellung der Strukturprobleme der Gelatine gelungen, wie sie sich im Lichte der neuesten Kenntnisse der Chemie und Physikochemie der Hochpolymeren und der Proteine im besonderen bieten. Die an sich schon gute Lesbarkeit des Textes wird durch zahlreiche Diagramme und übersichtlichen Druck noch erhöht. Das Buch wird für diejenigen

von großem Nutzen sein, die aus irgendeinem Grunde an Strukturfragen von Kollagen oder Gelatine interessiert sind, gleichgültig ob dieses Interesse der biochemischen Bedeutung oder Möglichkeit der technischen Nutzanwendungen entspringt. *H. Nitschmann*

Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry. Vol. 1: *Alkaloids*. Vol. 2: *Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes*. Von H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS. XI + 233 und X + 306 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden je \$ 10.50. – Physikalisch-chemische Methoden der Strukturbestimmung organischer Verbindungen gewinnen ständig an Bedeutung. Eine dieser Methoden ist die Massenspektrometrie, die erst nach 1960 verbreitet zur Untersuchung organischer Naturstoffe herangezogen wurde. Die drei an der Stanford University, einem der führenden Laboratorien auf dem Gebiete der Massenspektrometrie, tätigen Autoren berichten in einem ersten Bande über den Einsatz der Methodik bei der Strukturauflösung von Alkaloiden (Ausnahme: Tabakalkaloide). Bezeichnend ist, daß die in diesem Werk zitierte Literatur nur zu 8% vor 1960, aber zu 46% im Jahre 1963 erschienen ist. Ein Kapitel von 24 Seiten wird in diesem Bande der Deuterierung gewidmet, die bei der Interpretation von Massenspektren und der Abklärung der Fragmentierungsmechanismen von großer Bedeutung ist. In einem zweiten Bande werden Steroide, Terpene, Zucker sowie verschiedene andere Verbindungsklassen (Aminosäuren, Peptide, Heterocyclus usw.) behandelt. Die beiden Werke zeigen ausführlich, wie die Kenntnis einfacher Fragmentierungsreaktionen auf komplexe Moleküle zu übertragen ist. Es ist zu hoffen, daß die getroffenen Verallgemeinerungen auch in Zukunft ihre Gültigkeit beibehalten werden. In beiden Bänden wird die Kenntnis der Grundlagen vorausgesetzt. Autoren und Verleger hatten sich zum Ziel gesetzt, das ganze Werk innerhalb von weniger als drei Monaten erscheinen zu lassen, was um so eher möglich erscheint, als Zeitungen, die die vorliegenden Bücher an Umfang übertreffen, wie z. B. die Sonntagsausgabe der *New York Times*, von einem Tag auf den andern veröffentlicht werden können. Daß ihnen das gelungen ist, sichert dem Werk, zusammen mit der Tatsache, daß eine Reihe von noch nicht veröffentlichten Arbeiten berücksichtigt wurde, eine für dieses in starkem Flusse befindliche Arbeitsgebiet besonders erfreuliche Aktualität. Sowohl Fachleuten als auch in der Strukturaufklärung tätigen organischen Chemikern wird die Lektüre der beiden Bände zweifellos nützlich sein. *W. Simon*

Chimie physique; I: Atomistique et liaison chimique. Par J. GILBERT. 385 pages. Editeur Masson & Cie, Paris 1963. Cartonné toile 56 F. – Trois volumes compléteront cet ouvrage et auront pour titre *Thermodynamique chimique*, *Electrochimie*, *Cinétique chimique*. L'auteur enseigne la Chimie Physique à Saint-Etienne, à la fois à l'Ecole nationale supérieure des Mines et au Conservatoire des Arts et Métiers, où les études de mathématiques et de chimie se placent à des niveaux différents. L'originalité de ce traité est d'être accessible aux deux catégories d'étudiants. Ce résultat est obtenu par l'addition de compléments mathématiques ainsi que par la signalisation typographique des paragraphes destinés à une orientation générale ou à une étude plus poussée. Le but que se propose l'auteur est essentiellement didactique. Après un rappel de quelques notions de physique, vient une introduction à la mécanique ondulatoire, puis une description de l'atome et du noyau, ainsi que des méthodes conduisant à la constitution de la molécule. Un chapitre se rapporte aux liaisons chimiques, aux hybrides et à la méthode des orbitales moléculaires. On regrettera que les orbitales *d* ne soient pas décrites, en rapport avec les théories du champ cristallin. Les sujets sont présentés dans une langue très vivante et d'une grande clarté. La lecture de cet ouvrage doit être recommandée aux étudiants pour lesquels la chimie est une discipline importante. *Ch. G. Boissonnas*

The Isoquinoline Alkaloids. A Course in Organic Chemistry (Advanced Section, Volume XXVI). Von K. W. BENTLEY. VIII + 264 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris/Frankfurt am Main 1965. Broschiert 25s net., gebunden £ 6. – Das vorliegende Buch bildet einen in sich geschlossenen Teil der von Sir ROBERT ROBINSON herausgegebenen Reihe organisch-chemischer Lehrkurse. Es ist dazu bestimmt, dem Studenten einen Überblick über die zur Strukturaufklärung der Isochinolinalkaloide verwendeten Verfahren und die kritische Auswertung der dabei erhaltenen experimentellen Resultate zu vermitteln. Es handelt sich also nicht um eine lückenlose Zusammenstellung der neuesten Forschungsergebnisse, wie sie z. B. in den Standardwerken von T. A. HENRY, R. H. F. MANSKE oder H.-G. BOIT dargeboten worden ist. Aus diesem Grunde

hat der Verfasser wohl auch auf jegliche Bibliographie verzichtet, im Gegensatz zu seinen früheren Monographien auf dem Alkaloidgebiet (*The Alkaloids*, Band I der von ihm herausgegebenen Reihe über die Chemie der Naturstoffe [1957] und *The Chemistry of Morphine Alkaloids* [1954]). – Im ersten Kapitel werden die klassischen Abbaumethoden kurz und übersichtlich dargestellt. Es folgt ihre Anwendung auf die Strukturanalyse der in üblicher Weise gegliederten Untergruppen der Isochinolinalkaloide. Auf das sich aus der nahen strukturellen Verwandtschaft ergebende analoge, zum Teil aber auch sehr unterschiedliche Verhalten der einzelnen Basen wird mit Nachdruck hingewiesen. Besonders eingehend beschreibt der Verfasser die von ihm während mehr als eines Jahrzehntes bearbeitete Morphingruppe. Hier finden sich auch einige sehr interessante Hinweise auf die pharmakologischen Eigenschaften. Im Lichte der chemischen Befunde erscheint das abschließend entwickelte, klassische System der Biogenese plausibel. – Durch die Verwendung zahlreicher Formelbilder wirkt der Text im allgemeinen sehr leicht verständlich. Eine gewisse Erschwerung bildet aber der weitgehende Verzicht auf die Angabe der Nomenklatur der Ringglieder in den Formeln. Beim Kapitel über die Morphin-Thebain-Gruppe wird z. B. häufig mit den verschiedenen nummerierten C-Atomen operiert, ohne daß sich aber diese Numerierung in einem Formelbild des komplizierten Ringsystems befinden würde. Man muß sich auch fragen, ob der bewußte Verzicht auf Literaturangaben nicht eher nachteilig wirkt. Das Gebiet der Isochinolinalkaloide ist doch so umfangreich und so speziell, daß hauptsächlich Studenten mit besonders gerichteten Interessen zu diesem Buch greifen werden. Für diese wird aber ein weiteres Eindringen in die Originalliteratur unerlässlich sein. Dazu scheint uns die Bezugnahme auf die entsprechenden Abschnitte in den obenerwähnten Standardwerken und die Angabe weiterer Übersichtsarbeiten die minimal wünschbare Voraussetzung zu sein.

J. M. Müller

Organogermanium Chemistry. By F. RIJKENS and G. J. M. VAN DER KERK. 162 pages. Germanium Research Committee, Utrecht 1964. – This attractively bound and printed monograph bears initial comment as to its nature. A group of interested organizations have subscribed to the expense of its publication and have supported its distribution to all those who may also have interest in germanium chemistry. This is laudable and at the same time a relief to the budgets of chemical societies who labor to present chemical reviews in their own journals. – The original work, *Organogermanium Compounds*, in this series was written by RIJKENS under the auspices of the Germanium Research Committee in 1960. The present volume is supposed to bring the appropriate literature references up to 1964. Seven chapters have been devoted to this effort: 1. General Outline of Organogermanium Chemistry; 2. The Catalyzed Redistribution Reaction as a New Preparative Method; 3. Preparation and Properties of Compounds Containing a Germanium-Nitrogen Bond; 4. Some Properties of a Series of Organogermanium Esters and Their Silicon and Tin Analogues; 5. Trends in IVB Group Organometallic Chemistry; 6. The Biological Activity of Organogermanium Compounds; and 7. Experimental Part. These are followed by a Summary, Index of Compounds Prepared, and References. – As a general introduction to organogermanium chemistry the reader will find much of informative interest. Chapters 1 and 5 are particularly outstanding in this regard. Although the results of biological assay are disappointing, it is well to have this brought out (Chapter 6). – The serious reader is warned however that this monograph is not complete. The reviewer was disappointed not to find a discussion of derivatives of Ge(II); and the recent papers of F. GLOCKLING, for example, are not mentioned. A more comprehensive survey may prove to be the target of the next work in this area. – The chief objective of this monograph is achieved in bringing organogermanium chemistry to the attention *gratis* of anyone who will take the time to accept it. *H. H. Zeiß*

Elementares Praktikum der Physikalischen Chemie. Ein leichtfaßliches Praktikum der Physikalischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der modernen Praxis. Von TH. SKULIKIDIS. VIII + 258 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Gebunden DM 38,50. – Das Buch bringt 17 Anleitungen zu physikalisch-chemischen und 12 zu elektrochemischen Übungen für ein Grundpraktikum und 17 zu physikalisch-chemischen, 5 zu radiochemischen und 10 zu elektrochemischen Übungen für ein vertieftes Praktikum, welches sich weniger durch anspruchsvollere Aufgabenstellung, als durch die Verwendung komplizierterer Apparaturen auszeichnet (du Nouy-Waage, Höppler-Viskosimeter, Differenzialthermoanalyse, Papierelektrophorese, Warburg-Apparat und andere mehr). Bei einer ganzen Anzahl der beschriebenen Übungen er-

kennt man alte Bekannte wieder. Die Anleitungen sind in experimenteller Hinsicht recht ausführlich gehalten und umfassen auch Bemerkungen über die praktische Bedeutung und Bewertung. Dagegen sind theoretische Erläuterungen meist sehr knapp ausgefallen. Wir betrachten dies, zumindest für die akademische Stufe, als Nachteil. – Übungen des physikalisch-chemischen Praktikums sollen hier nicht nur mit Methoden vertraut machen, sondern vor allem auch Zugang und Illustrationen zu den theoretischen Grundlagen vermitteln. Genügt hierfür der Text nicht, so wird die Assistenz entsprechend beansprucht. Hinweise auf Original- und Lehrbuchliteratur, wie sie der Verfasser am Schluß jedes Abschnittes gibt, bilden kaum einen vollwertigen Ersatz. – G.-M. SCHWARZ hat dem Buch ein Vorwort mitgegeben. Wir möchten ihm durchaus beipflichten, wenn er darin ausdrückt, daß es sich in erster Linie für Chemieschulen, evtl. auch für die Technikumsstufe eignet.

K. Huber

Massenspektrometrie. Von C. BRUNÉE und H. VOSHAGE. XII + 316 Seiten. Verlag Thieme, München 1964. Gebunden DM 54,-. – Es handelt sich hier um ein deutschsprachiges Lehrbuch, das den heutigen Stand auf dem gesamten Gebiete der Massenspektrometrie übersichtlich und einheitlich auf kleinem Raume behandelt. In einem ersten Teil werden physikalische und apparative Grundlagen gegeben. Es gelingt dabei den Autoren, eine leicht verständliche und dennoch durchwegs korrekte Betrachtung zu vermitteln. Im zweiten Teil, mit der Bezeichnung Anwendung, wird über den Einsatz der Massenspektrometrie in den verschiedensten Bereichen von Wissenschaft und Technik berichtet. Die Autoren verzichten in ihrem Werke, geschichtliche Einzelheiten sowie veraltete Literaturzitate mitzuschleppen und beschreiben entsprechend ausführlich den heutigen Stand der Entwicklung, der mit über fünfhundert Literaturstellen dokumentiert wird. Das Werk kann als wertvolle Einführung in das gesamte Gebiet der Massenspektrometrie bestens empfohlen werden.

W. Simon

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Nouveau traité de chimie minérale, tome XX, fascicule 3. Publié sous la direction de P. PASCAL. L + 1208 pages. Masson, Paris 1964. Cartonné toile 217 F.

The Proteins. Composition, Structure and Function. Vol. II. Von H. NEURATH. 2. Auflage. XIV + 840 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 26.00.

Histological Techniques for Electron Microscopy. Von D. C. PEASE. Second Edition. XVI + 381 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 9.50.

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 2. Von F. G. A. STONE und R. WEST. X + 440 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 15.00.

Optical Properties of Minerals. A Determinative Table. Von H. WINCHELL. X + 91 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 5.00.

Advances in Quantum Chemistry, Vol. 1. Von P. O. LÖWDIN. XII + 385 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.00.

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Von G. JANDER und E. BLASUS. 5., erweiterte Auflage. XXIV + 463 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1965. Gebunden DM 23,-.

Internationales Jahrbuch der Chemischen Industrie, Ausgabe 1965. Pro Aqua, Basel, 1.-7. März 1965. 142 Seiten. Verlag Vogt-Schild, Solothurn 1965. Fr. 9.50.

Die Technik der Kunststoffeingüsse. Von E. LAUTENSCHLAGER. 46 Seiten. Verlag Wepf, Basel 1965. Kartiert Fr. 9.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Drimarenrubinol X-3LR*

Mit Drimarenrubinol X-3LR*, einem neuen Reaktivfarbstoff der Azoreihe, erweitert die SANDOZ AG, Basel, ihr Ausziehsortiment um ein wertvolles Element. Es ist für natürliche und regenerierte Cellulosefasern sowohl als Selbstfarbstoff als auch in Kombinationen sehr gut geeignet. Neben seiner verhältnismäßig reinen, blaustichigen Nuance sind seine färbischen Eigenschaften, einwandfreie Durchfärbung und Reproduzierbarkeit, gutes Egalisiervermögen, hohe Auszieh- und Fixierwerte, besonders zu erwähnen. Vor allem aber besitzt Drimarenrubinol X-3LR* eine hervorragende Lichtechtheit, die es erlaubt, es neben Drimarenätzorange X-3LG* und Drimarenblau X-3GL* für besonders lichtechte Kombinationen einzusetzen. Durch Knitterfestappreturen erfährt die Nuance des neuen Farbstoffes praktisch keine Änderung; auch die Lichtechtheit wird kaum beeinflusst.

Die Färbungen mit Drimarenrubinol X-3LR* widerstehen einer Mehrfachkochwäsche, sind lösungsmittel- und schweißecht und beständig in der Peroxydwasch- und Mercerisiererechtheit. Ihre Chlorbadwasserechtheit ist ebenfalls noch mit gut zu bewerten. Nachträge 4264, 4269 und 4275 zur Musterkarte 1451, Drimaren X.

® Drimarentürkis X-2G*

Drimarentürkis X-2G*, ein neuer Reaktivfarbstoff der Phthalocyaninreihe der SANDOZ AG, Basel, wurde speziell für das Ausziehfarbverfahren auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern geschaffen. Das neue Produkt besitzt eine reine, brillante Nuance und ergibt, dank der reaktiven Bindung an die Cellulosefaser, Färbungen mit sehr guten Naßeichtheiten.

Das färbische Verhalten ist ausgezeichnet: Der gute Fixierwert des neuen Farbstoffes setzt sich aus einem hohen Ausziehvermögen und einem geringen Waschverlust zusammen. Daraus resultiert eine gute Farbausbeute, so daß Drimarentürkis X-2G* auch für dunkle

Töne eingesetzt werden kann. Das Aufbauvermögen ist sowohl auf Baumwolle gebleicht, laugiert oder mercerisiert als auch auf Zellwolle gut. Der nichtfixierte Farbstoffanteil läßt sich leicht auswaschen.

Geringe Streifigkeiten in Viscosematerialien vermag Drimarentürkis X-2G* auszugleichen, tote Baumwolle wird gedeckt. Nachtrag 4255 zur Musterkarte 1451, Drimaren X.

® Telasolgelb LS*

In Erweiterung ihres Telasolsortimentes bringt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen, einheitlichen Farbstoff der Nitroreihe, Telasolgelb LS*, zum Färben von Acetatrayon in der Masse auf den Markt.

Das neue Produkt besitzt eine reine, neutrale Nuance, die besonders zur Herstellung von Maistönen geeignet ist. Es zeichnet sich durch eine hohe Löslichkeit in Aceton aus und fällt besonders durch seine hohe Lichtechtheit auf. Auch die Hydrosulfidbeständigkeit und Überfärberechtheit sind als ausgezeichnet zu bewerten. Mit seiner sehr guten Dekatur- (Plissier-) Echtheit läßt sich Telasolgelb LS* speziell zum Färben von Acetatrayon, das für Mischungen mit Wolle vorgesehen ist, verwenden. Nachtrag 4274 zur Musterkarte 1286, Telasolfarbstoffe.

Farbenausreibmaschine JEL 25/53

Die Farbenausreibmaschine JEL 25/53 der Firma J. Engelsmann AG, Ludwigshafen am Rhein, dient zum labormäßigen Anreiben von Farbpigmenten in angeteigtem Zustand. Dieses Gerät wird in der Fachsprache auch «Automatic Pigment Muller» genannt. Der Vorgang dient zur Feststellung der Konsistenz bzw. Dichte oder Farbkraft von Pigmenten. Unter gleichen Voraussetzungen können auch ähnliche Produkte überprüft werden. Die wesentlichen Teile sind Motor und Getriebe, Anreibplatten mit Gußtellern und Halteringen, Dezimalgewichtbelastungssystem, halbautomatische Abhebevorrichtung, Zählwerk und elektrische Fernschaltung. Diese Teile sind auf einer Grundplatte zu einem kompakten Gerät montiert. – Generalvertretung für die Schweiz: Oertli & Cie., 8307 Effretikon.

® Geschützte Marke.

* Patentrechtlich geschützt.

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe
veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

IV. Füllstoffe und spezielle Zusätze

Über den Einfluß von Füllstoffen und Additiven auf die Eigenschaften gehärteter Epoxydharze*

Von R. SCHMID und R. STIERLI

Kunststoffabteilung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Epoxydharzen eine starke Ausdehnung erfahren. Dies ist dadurch begründet, daß sich Epoxydharze sehr einfach verarbeiten lassen, mit geringem Schwund aushärten und die Haftfestigkeit auf den meisten Werkstoffen gut ist. Ferner zeichnen sie sich im gehärteten Zustand durch gute mechanische und dielektrische Eigenschaften sowie gute Chemikalien- und Alterungsbeständigkeit aus.

Heute wird eine große Auswahl an Epoxydharzen angeboten. Neben den «klassischen» Epoxydharzen auf Basis von Diphenylolpropan und Epichlorhydrin sind neuerdings cycloaliphatische Epoxydharze, epoxydierte Novolake, aliphatische sowie stickstoffhaltige Epoxydharze im Handel. Diese Harze werden mit verschiedenen Härtungsmitteln, wie z.B. aliphatischen und aromatischen Polyaminen, Dicarbonsäureanhydriden, BF_3 -Komplexen usw., verarbeitet.

Je nach Anwendung des Epoxydharzes ist es jedoch notwendig, die Harzeigenschaften, sei es in bezug auf die Verarbeitung oder auf das Fertigprodukt, durch Zugabe von Additiven in einer bestimmten Richtung zu beeinflussen. So werden Zusatzstoffe zur Verringerung der Viskosität von Harz-Härter-Mischungen, zur Senkung der Materialkosten sowie zur Verbesserung mechanischer, thermischer und dielektrischer Eigenschaften des gehärteten Formstoffes eingesetzt; die Herstellung thixotroper Flüssigkeiten, die Verbesserung der Kriechstrom- und Lichtbogenfestigkeit sowie der Flamm-

beständigkeit erfordern wiederum Zusatzstoffe mit ganz spezifischer Wirkung.

Dank verschiedenen Veröffentlichungen über Epoxydharzzusatzstoffe (z. B. ^{1, 2, 3, 4}) ist bereits eine ganze Reihe von Meßresultaten bekannt. Bei der heute sehr großen Auswahl an Harzen, Härtern und Zusatzstoffen müßten jedoch die Unterlagen um ein Vielfaches erweitert werden. Uns scheint es nun von besonderem Interesse zu sein, anhand ausgewählter Beispiele einige möglichst allgemeingültige Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Zusatzstoffe und ihrer Wirkung auf die Eigenschaften der gehärteten Epoxydharzformstoffe aufzuzeigen.

Bei den in den vorliegenden Ausführungen erwähnten Handelsprodukten handelt es sich um Verbindungen folgender chemischer Konstitution:

Es werden Beispiele von pulverförmigen (Quarzmehl, Kreidemehl, Aluminiumoxydhydrat) und faserförmigen (Glasfasern) Füllstoffen sowie von Flexibilisatoren erläutert. Bei den Flexibilisatoren wurden zwei Typen von charakteristisch verschiedener Flexibilisierungsart ausgewählt:

- a) Polyglykol (DY 040): bewegliche, relativ polare Gruppe in der Hauptkette.
- b) Härter HY 964: ein Dicarbonsäureanhydrid mit unpolarer aliphatischer Seitenkette als flexibilisierend wirkende Gruppe.

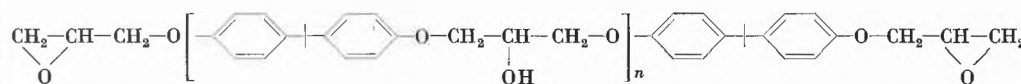
* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ E. ROST, *Kunststoffe* 52 (1962) 61.

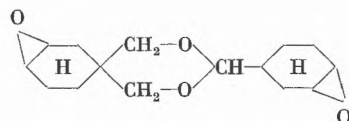
² G. WEIGEL, *Kunststoffe - Plastics* 9 (1962) 498.

³ G. WEIGEL, *Kunststoffe - Plastics* 10 (1963) 391.

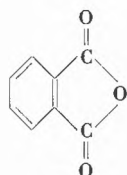
⁴ K. BLINNE und W. MÖLLER, *Kunststoffe - Plastics* 10 (1963) Heft 1.

Epoxydharze:® Araldit B (CT 200)
 $n = \text{etwa } 1,6$ ® Araldit F (CY 205)
 $n = \text{etwa } 0,15$ 

® Araldit CY 175

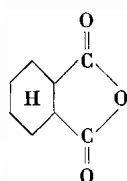


Härter: HT 901



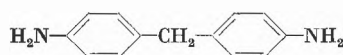
Phthalsäureanhydrid

HT 907



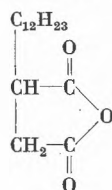
Hexahydrophthalsäureanhydrid

HT 972



Diaminodiphenylmethan

HY 964



Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid

HY 905

flüssiges
Dicarbonsäureanhydridgemisch*Flexibilisator:* DY 040

Polyglykol

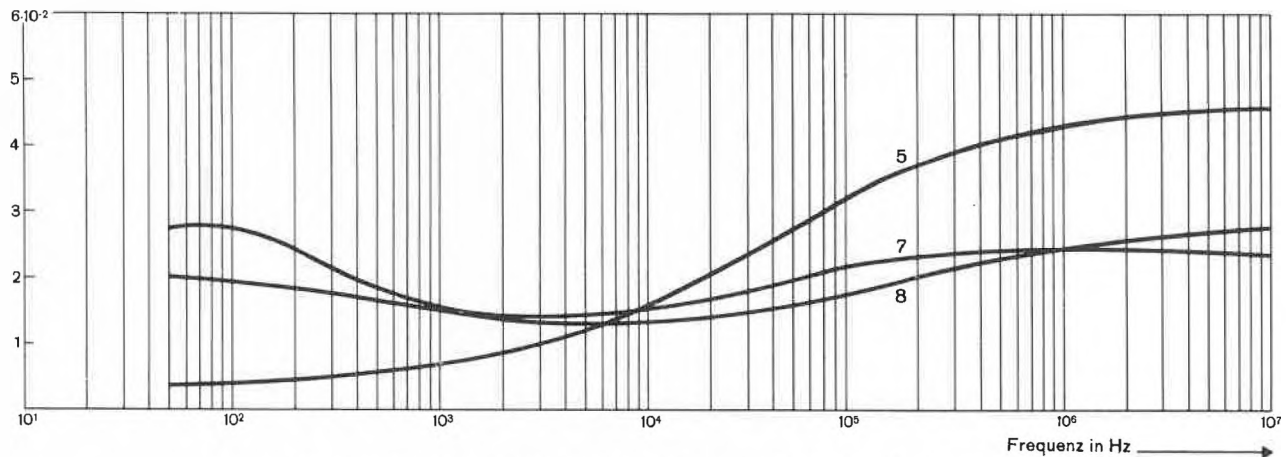
Einfluß auf Homogenität und Isotropie

Ungefüllte Kunstharzformstoffe kann man, makroskopisch betrachtet, im spannungsfreien Zustand als homogen und isotrop bezeichnen. Durch Zugabe von Füllstoffen können jedoch inhomogene und auch anisotrope Formstoffe entstehen; so ist z. B. ein mit Quarzmehl gefüllter Gießharzkörper aus Phasen mit verschiedener Dielektrizitätskonstante zusammengesetzt.

Ein solcher Körper weist in einem bestimmten Frequenzbereich, dem Wagner- oder Inhomogenitätenbereich, höhere dielektrische Verluste auf, als aus den Werten der einzelnen Komponenten zu erwarten wäre. Abb. 1 (tg δ = Ordinate, f = Abszisse) zeigt die relativ hohen dielektrischen Verluste der gefüllten Systeme im Bereich von 50 bis 10^4 Hz. Die Verluste des gefüllten Systems sind etwa sechsmal größer als diejenigen des Reinharzes (Kurve 5), obschon Quarz auch in diesem

Frequenzbereich wesentlich niedrigere Verluste hat als das Reinharz. Dieser Inhomogenitäteneffekt ist beim grobkörnigen Quarzmehl K 8 (Kurve 7) stärker ausgeprägt als beim feinkörnigen Quarzmehl K 13 (Kurve 8). Beim Quarzmehl ist die Wirkung der Inhomogenität bzw. der Zwischenschichtpolarisation infolge einer dünnen Wasserschicht auf den Füllstoffpartikeln besonders ausgeprägt. Es ist auch bekannt, daß die dielektrischen Verluste bei Zugabe von geglühtem Quarzmehl niedriger sind. Nach längerer Lagerung dieser Formstoffe bei Raumbedingungen steigen die Verluste infolge Feuchtaufnahme aus der Luft mit der Zeit wieder an, ohne jedoch die Werte mit nichtbehandeltem Quarzmehl zu erreichen. Bei Verwendung von Glasfasern als Füllstoff (z. B. Glasgewebelamine) begegnet man dem analogen Inhomogenitäteneffekt.

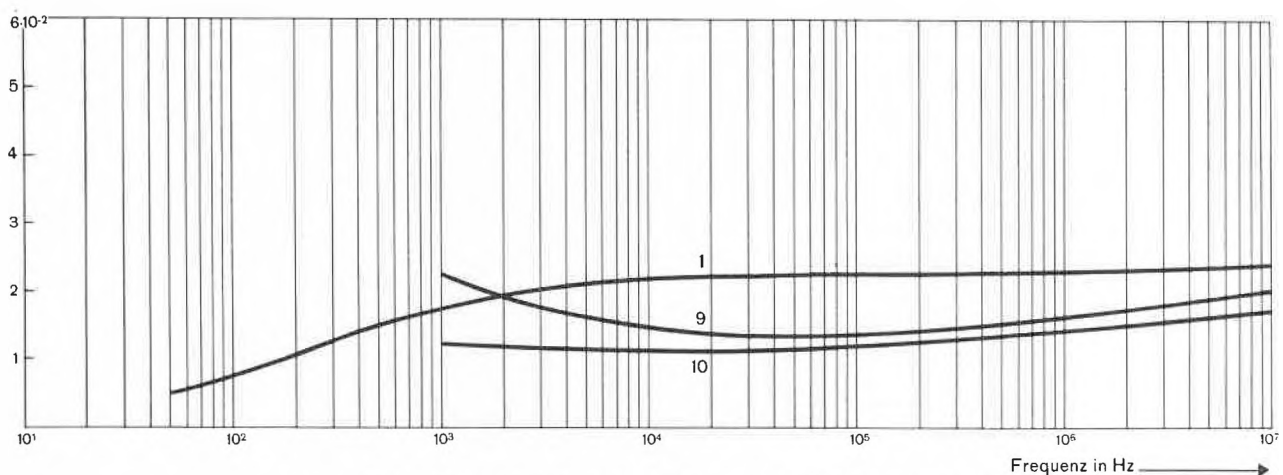
Das Laminat hat bei Frequenzen unterhalb 10^4 Hz höhere Verluste als das Reinharz, obschon die Verhältnisse auch bei dem hier verwendeten Harz-Härter-System Araldit F (CY 205)/HT 907 gerade umgekehrt

Abb. 1. Verlustfaktor $\text{tg} \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Quarzmehles

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05, 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260
 Meßzelle: (wtw) MFM 5 T
 Prüfplatten: $140 \times 59 \times 2$ mm, mit Leitsilberbelag versehen
 Meßmethode: Substitution

Mischungen:

	Harz	Härter	Füllmittel	Gewichtsteile	Aushärtung
5:	Araldit B (CT 200)	HT 901	—	100 : 30	24 h 160°C + 72 h 160°C
7:	Araldit B (CT 200)	HT 901	Quarzmehl K 8	100 : 30 : 200	24 h 160°C + 72 h 160°C
8:	Araldit B (CT 200)	HT 901	Quarzmehl K 13	100 : 30 : 200	14 h 130°C

Abb. 2. Verlustfaktor $\text{tg} \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Glasgewebes

Mischungen:

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260	1: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Härter HT 907 80 Gewichtsteile Beschleuniger DY 061 0,5 Gewichtsteil	Aushärtung: 14 h 130°C Prüftemperatur 20°C Plattendicke: 2 mm
Meßzelle: (wtw) MFM 5 T Prüfplatten: $140 \times 59 \times 2$ und 4 mm Meßmethoden: Substitution	9: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Härter HT 907 65 Gewichtsteile Härter HY 960 1 Gewichtsteil	Preßtemperatur: 80°C/1 h Härtung: 130°C/6 h Prüftemperatur: 28°C Plattendicke: 4 mm
	13 Lagen Glasgewebe 91145 (finish A 1100, Glasgehalt: 51,1%) 10: wie 9, jedoch 13 Lagen Glasgewebe 91145 finish Volan A. (Glasgehalt: 51,5%)	

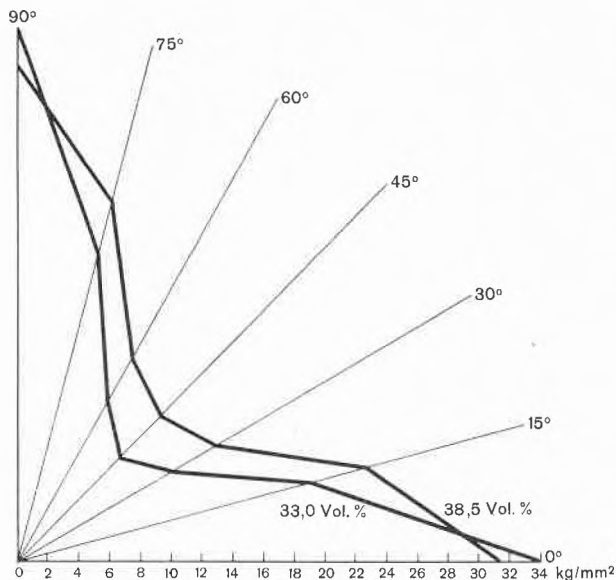


Abb. 3. Zugfestigkeit von Glaslaminat in Abhängigkeit von der Beanspruchungsrichtung. Epoxydharz mit Glasgewebe 801 (Leinenbindung)

Winkel zwischen Prüfspannungs- und Glasfaser-richtung	Zugfestigkeit mit 38,5 Volumen-% Glas	Zugfestigkeit mit 33 Volumen-% Glas
0 und 90°	34,0 kg/mm ²	31,5 kg/mm ²
75°	20,5 kg/mm ²	23,1 kg/mm ²
15°	19,2 kg/mm ²	24,1 kg/mm ²
60°	11,6 kg/mm ²	14,5 kg/mm ²
30°	11,6 kg/mm ²	15,0 kg/mm ²
45°	9,6 kg/mm ²	13,3 kg/mm ²

sind. Die Zwischenschichtpolarisation und damit auch die dielektrischen Verluste bei niedrigen Frequenzen sind bei Glasfaserschichtstoffen zudem in starkem Maße von der Art der Schlichte bzw. vom Finish abhängig. Die Zwischenschichtpolarisation scheint mit Silan-Schichten stärker ausgeprägt zu sein als bei gleichem Harz und Gewebe mit einer Schlichte auf Basis von Chrom-Methacrylat. Zugabe von Glasfasern ergibt jedoch nicht nur inhomogene, sondern auch anisotrope Formkörper. Abb. 3 zeigt die Zugfestigkeit eines Epoxydharz-Glasgewebelaminates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsrichtung.

Je höher der Glasgehalt, desto höher ist die Zugfestigkeit in der Faserrichtung, während im Winkel von 45° die Zugfestigkeitswerte auf etwa ein Drittel absinken. Mit 33 Volumenprozent Glas betrug die Festigkeit 13,3 kg/mm², mit 38,5 Volumenprozent Glas nur noch 9,6 kg/mm²; je höher der Glasgehalt des Laminates, desto ausgeprägter ist also auch dessen Anisotropie.

Zugabe von löslichen Flexibilisatoren hat nur insofern einen Einfluß auf Homogenität und Isotropie der gehärteten Epoxydharze, als beim flexibilisierten System innere Spannungen und damit auch die Anisotropie in stärkerem Maße abgebaut werden.

Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften und das Fließvermögen

Form, E-Modul und mechanische Eigenschaften der Füllstoffe wirken sich in charakteristischer Weise auf die mechanischen Eigenschaften und das Fließvermögen des gehärteten Harzes aus, was besonders im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zum Ausdruck kommt.

Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb. 4) ist der steilere Anstieg der Kennlinie der gefüllten Systeme deutlich erkennbar. Dies gilt sowohl für die Kombination Araldit B (CT 200)/HT 901 wie Araldit F (CY 205)/HT 907. Der hohe Elastizitätsmodul von Quarz bewirkt einen erhöhten E-Modul des gefüllten Systems. Die Zugfestigkeit der gefüllten Systeme liegt jedoch etwas unterhalb derjenigen der ungefüllten Systeme, d. h. die hohe mechanische Festigkeit des Quarzes kann nicht ausgenutzt werden.

Abb. 5 zeigt nochmals die gleichen Versuche, jedoch bei 80°C durchgeführt. Das ungefüllte Harz Araldit B (CT 200)/HT 901 (I) hat wiederum einen elastischen Bereich, beginnt aber bereits bei etwa 180 kg Belastung zu fließen, während bei 20°C erst bei 360 kg Belastung ein Fließen beobachtet werden kann. Die erhöhte Temperatur bewirkt demnach vor allem eine Erhöhung der

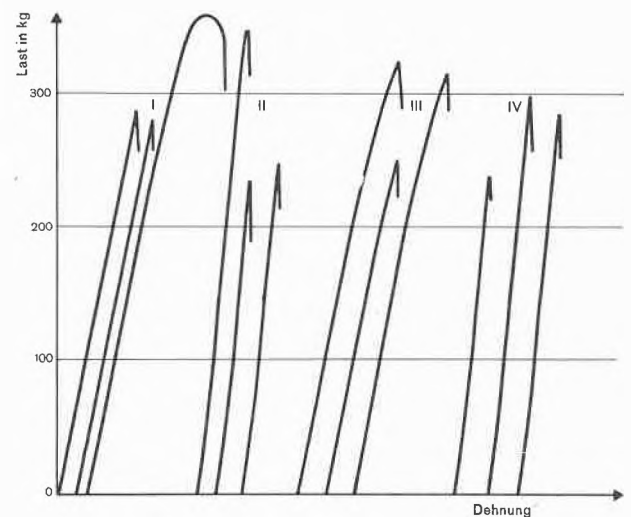


Abb. 4. Zugversuch, Belastungs-Dehnungs-Schaubild. Zugstäbe nach DIN 16945 (4 mm Dicke). Prüftemperatur: 20°C. Laststufe 500 kg. Prüfungsgeschwindigkeit: 12 mm/min

	Mischungen :			
	I	II	III	IV
B (CT 200)	100	100	—	—
HT 901	30	30	—	—
QM K13	—	200	—	300
F (CY 205)	—	—	100	100
HT 907	—	—	80	80
DY 061	—	—	0,5	0,5

Aushärtung:
I, II = 14 h 130°C III, IV = 5 h 80°C + 24 h 140°C

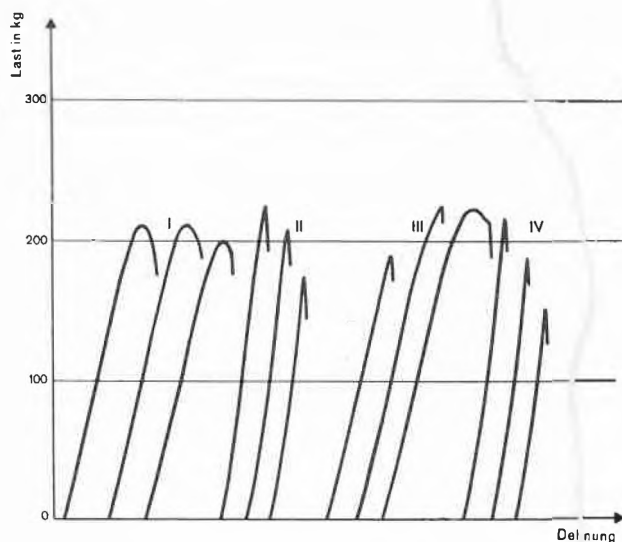


Abb. 5. Zugversuch, Belastungs-Dehnungs-Schaubild. Zugstäb: nach DIN 16945 (4 mm Dicke). Prüftemperatur: 80°C. Laststufe: 500 kg. Prüfgeschwindigkeit: 12 mm/min

Mischungen:

	I	II	III	IV
B (CT 200)	100	100	—	—
HT 901	30	30	—	—
QM K 13	—	200	—	300
F (CY 205)	—	—	100	100
HT 907	—	—	80	80
DY 061	—	—	0,5	0,5

Aushärtung:

I, II = 14 h 130°C III, IV = 5 h 80°C + 24 h 140°C

Fließgeschwindigkeit. Der E -Modul (Steilheit der Kennlinie) ist durch die Temperaturerhöhung etwas kleiner geworden. Der Einfluß auf die Fließgeschwindigkeit ist jedoch viel ausgeprägter als auf den E -Modul. Während beim System Araldit B (CT 200)/HT 901 der Bruch erst nach Überschreiten einer Maximallast eintritt, findet der Bruch bei den gefüllten Systemen im elastischen Bereich statt. Im ersten Fall wurde eine Maximallast gemessen, welche praktisch nur von der Fließgeschwindigkeit abhängig ist, bei den gefüllten Systemen wird hingegen die eigentliche Bruchfestigkeit bestimmt. Inhomogenitäten, wie Blasen, Kerben, innere Spannungen usw., beeinflussen nur im zweiten Fall den Wert der Bruchfestigkeit merklich. Dementsprechend haben die gefüllten Systeme eine viel höhere Streuung der Festigkeitswerte, wie aus Abb. 5 hervorgeht oder durch statistische Auswertung einer größeren Reihe von Versuchsergebnissen leicht nachgewiesen werden kann. Der Bruch der gefüllten Formkörper wird in der Regel durch das Fließen der Harze eingeleitet.

Mit faserförmigen Zusatzstoffen kann die Festigkeit des verstärkten Materials ein Vielfaches der Festigkeit des ungefüllten Harzes betragen. Während bei pulverförmigen Füllstoffen die Festigkeit des gefüllten Systems

relativ wenig vom Füllstoffgehalt abhängt, ist bei glasfaserverstärkten Systemen eine Zunahme der Festigkeit festzustellen, vorausgesetzt, daß die Bruchdehnung des Reinharzes genügend groß ist, um die Festigkeit der Glasfasern bzw. des Glasfaserbündels voll auszunützen. Bei Beanspruchung schräg zur Faserrichtung muß die Bruchdehnung des Harzes entsprechend höher sein, um auch hier die Festigkeit der Glasfasern möglichst gut auszunützen. Aus der Zugspannungs-Dehnungs-Kurve von Abb. 6 kann auch abgeleitet werden, daß die relativ hohen Festigkeiten von Kunststoff-Fäden, z. B. Nylon, bei weitem nicht voll ausgenützt werden können, da die Bruchdehnung des Harzes hierzu nicht ausreicht, bzw. der E -Modul des fadenförmigen Zusatzstoffes zu niedrig ist. Der Kurvenverlauf würde etwa demjenigen des Reinharzes entsprechen. Während unlösliche Zusatzstoffe, wie Quarzmehl und Glasfasern, entscheidenden Einfluß auf den E -Modul des gefüllten Systems haben, wirkt sich der Zusatz eines Flexibilisators bis zu einem gewissen Prozentsatz nur unwesentlich auf den E -Modul des flexibilisierten Systems aus. Trotz einer deutlichen Flexibilisierung wird mit einem Zusatz von 25% Flexibilisator DY 040 (bezogen auf die Harzkomponente) zum System Araldit F (CY 205)/Härter HY 905 der E -Modul nicht verändert (Abb. 7). Der Anstieg der Kurve im Biegediagramm erfolgt mit und ohne Flexibilisator gleich schnell. Auch wird der nach der Norm berechnete Wert der Biegefestigkeit kaum verändert. Das flexibilisierte System hat jedoch eine höhere Fließgeschwindigkeit. Dadurch erfolgt der Bruch erst nach Überschreiten der maximalen Biegespannung und nach einem deutlichen Fließen, während die nichtflexibilisierten Systeme den Bruch im allgemeinen im elastischen Bereich haben. Ähnlich wie durch Temperaturerhöhung kann die Streu-

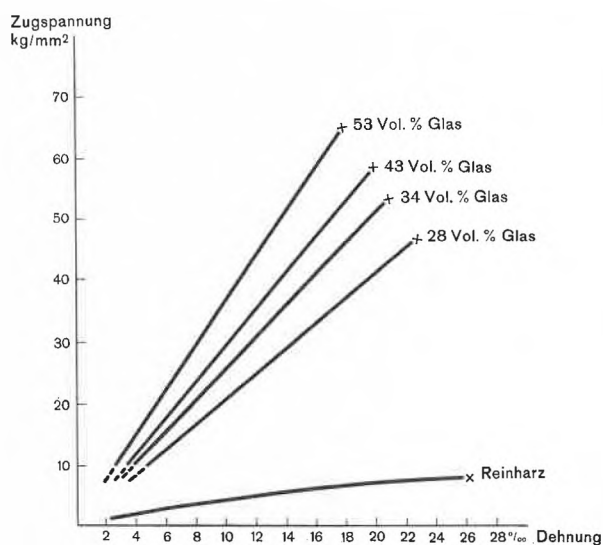


Abb. 6. Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm von Glaslaminaten mit verschiedenem Glasgehalt. Zusammensetzung: Glasgewebe: Rovtex AVG 5, unidirektional. Harz: Araldit LY 553 + Härter HY 956. x = Bruch

ung der Festigkeitswerte durch die Flexibilisatorzugabe stark herabgesetzt werden. Der E -Modul wird hingegen auch bei Zugabe von 50% Flexibilisator DY 040 relativ geringfügig beeinflusst, während bei 75% Flexibilisator ein plötzlicher Abfall des E -Moduls erfolgt, da der Körper verhältnismäßig rasch vom hartelastischen in den gummielastischen Zustand übergeht. Verbesserte Fließeigenschaften sind in vielen Fällen erforderlich, besonders dann, wenn ein Metallkörper mit Gießharz umgossen wird.

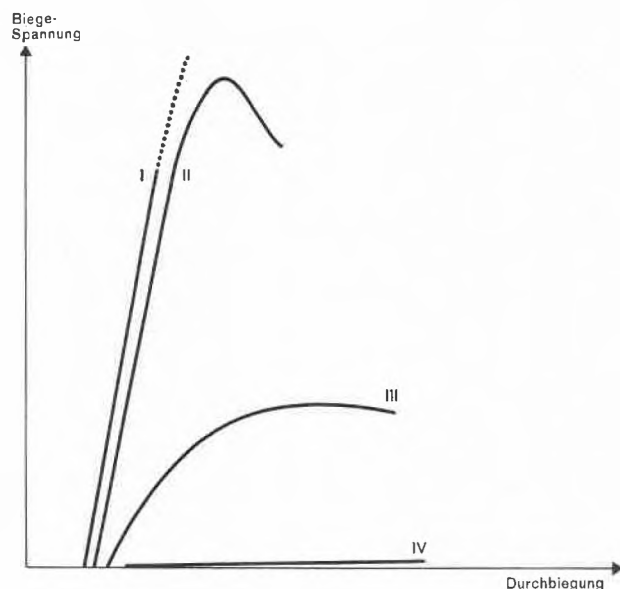


Abb. 7. Biegeversuch: Spannungs-Durchbiegungs-Diagramm. Abhängigkeit vom Flexibilisatorgehalt. ... Strebereich

	Araldit F (CY 205)	Härter HY 905	Flexibilisator DY 040	Beschleuniger DY 061
I	100	100	0	1
II	100	100	25	1
III	100	100	50	1
IV	100	100	75	1

24 h 80°C gehärtet

Der Abbau der inneren Spannungen läßt sich mit einem Zeit-Spannungs-Diagramm veranschaulichen. Bei konstant gehaltener Zugdehnung erfolgt mit 25% Flexibilisator DY 040 der Spannungsabbau etwa doppelt so rasch, mit 50% Flexibilisator etwa achtmal rascher als ohne Flexibilisator. Bei logarithmischer Teilung der Zeitachse erhält man bis zu Zeiten von etwa 30 Minuten einen linearen Abfall der Last.

Abb. 9 zeigt, daß die chemische Konstitution des Flexibilisators von wesentlichem Einfluß auf dessen flexibilisierende Wirkung sein kann.

Bei Flexibilisierung mit dem relativ polaren Flexibilisator DY 040 setzt das Fließen des Formkörpers erst bei

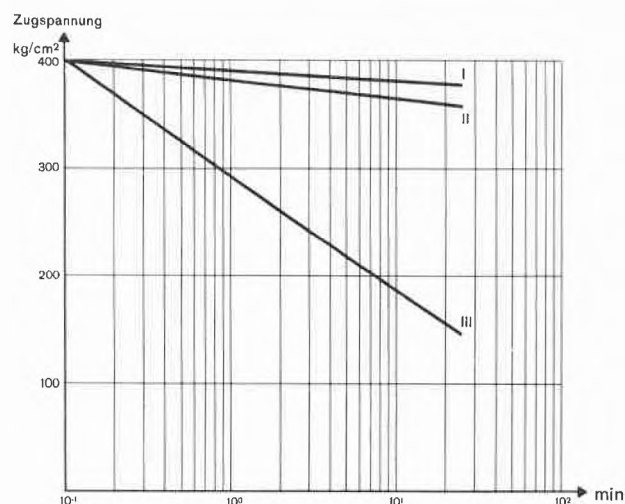


Abb. 8. Zeit-Spannungs-Diagramm bei konstant gehaltener Zugdehnung. Prüfkörper nach DIN 5302

	Araldit F (CY 205)	Härter HY 905	Flexibilisator DY 040	Beschleuniger DY 061
I	100	100	0	1
II	100	100	25	1
III	100	100	50	1

verhältnismäßig hohen Biegespannungen ein, während bei Härter HY 964 die unpolare Seitenkette die Fließgrenze stärker herabsetzt. Trotzdem letzteres System

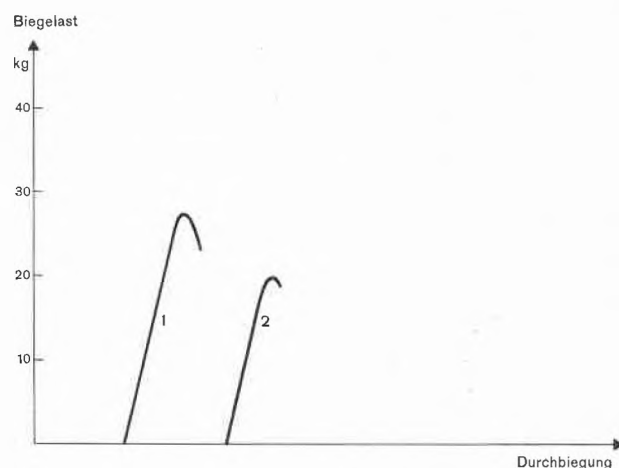


Abb. 9. Biegeversuch nach VSM 77103. Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min

1. Araldit F (CY 205) 100 Teile
Härter HY 905 100 Teile
Beschleuniger DY 061 1 Teil
Flexibilisator DY 040 25 Teile
2. Araldit F (CY 205) 100 Teile
Härter HY 964 130 Teile
Beschleuniger DY 064 1 Teil

	1.	2.
Maximale Biegespannung	12,1	8,7 kg/mm²
Durchbiegung	13,2	11,8 mm
Glaspunkt (Dämpfungsmaximum)	75°	90°C

einen um 15°C höheren Erweichungspunkt aufweist, fließt das Harz bereits bei kleinerer Belastung. Der unpolare Abstandhalter verringert offenbar die Adhäsionskräfte, und man erreicht nicht mehr die gleich hohe Biegefestigkeit. Welcher Flexibilisierungsart der Vorzug gegeben werden soll, hängt von den Eigenschaften ab, welche vom gehärteten Produkt verlangt werden, ob mechanische Festigkeit oder Erweichungspunkt und dielektrische Eigenschaften im Vordergrund des Interesses stehen.

Einfluß auf *E*-Modul und Umwandlungspunkt

Jedes Epoxydharzsystem hat einen ganz charakteristischen Verlauf des *E*- oder *G*-Moduls als Funktion der Temperatur.

Wie aus Abb. 10 ersichtlich, hat der Harztyp auf den *E*-Modul im hartelastischen Bereich einen nur geringen, wohl aber einen großen Einfluß auf die Lage des Umwandlungspunktes bzw. Umwandlungsbereiches, welcher durch einen mehr oder weniger steilen Abfall des *E*-Moduls und ein ausgeprägtes Dämpfungsmaximum gekennzeichnet ist. Das etwas enger vernetzte System Araldit F (CY 205)/HT 901 erweicht bei einer etwa 25°C höheren Temperatur als die Kombination Araldit B (CT 200)/HT 901. Bei beiden Systemen erfolgt der Abfall innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervall-

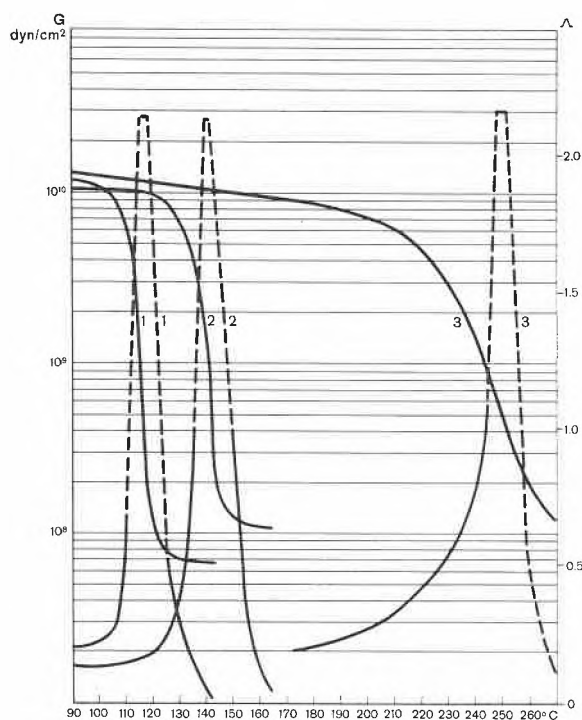


Abb. 10. Schubmodul *G* und Dämpfung *A* als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445) Einfluß der Harzart

1: B (CT 200) + HT 901	100 : 30 Teile
2: F (CY 205) + HT 901	100 : 65 Teile
3: CY 175 + HT 901	100 : 38 Teile

les, während das cycloaliphatische Harz Araldit CY 175 mit dem gleichen Härter einen breiteren Umwandlungsbereich aufweist. Der Umwandlungspunkt oder Glaspunkt, welcher mit dem Dämpfungsmaximum übereinstimmt, liegt hier dank dem sperrigen Ringsystem bei einer Temperatur von 250°C.

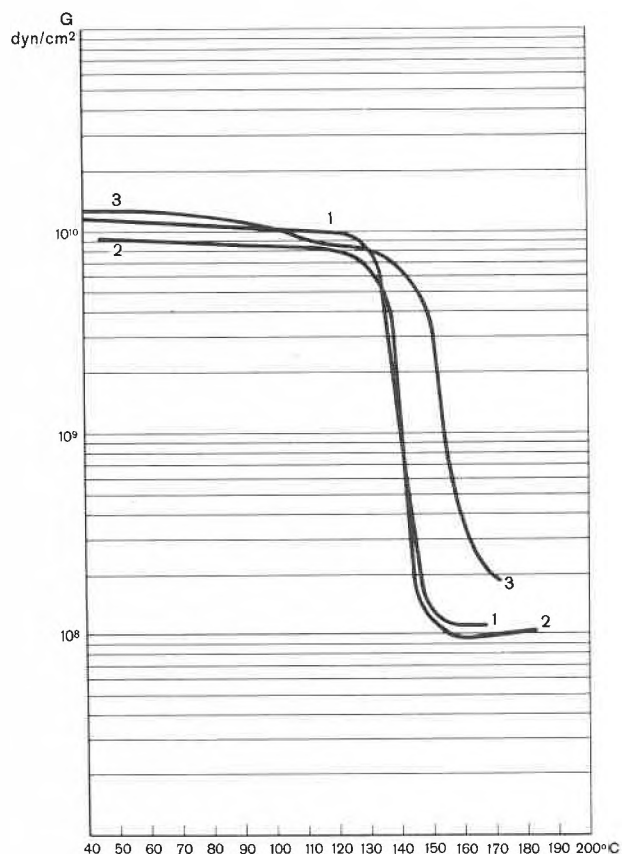


Abb. 11. Schubmodul *G* als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445). Einfluß des Härters

1: F (CY 205) + HT 901	100 : 65 Teile
2: F (CY 205) + HT 907	100 : 80 Teile
3: F (CY 205) + HT 972	100 : 27 Teile

Abb. 11 zeigt, daß auch der Härter einen Einfluß auf die Umwandlungstemperatur ausübt. Während der Übergang vom aromatischen zum cycloaliphatischen Anhydrid beim Harz Araldit F (CY 205) ohne nennenswerten Einfluß ist, liegt die Umwandlungstemperatur mit aromatischem Diamin merklich höher. Auch hier wieder liegen die Unterschiede des *E*-Moduls im hartelastischen Bereich praktisch innerhalb der Fehlergrenze.

Bei Zugabe von anorganischen, pulverförmigen Füllstoffen wird der *E*-Modul im hartelastischen Bereich deutlich erhöht (Abb. 12).

Der Übergang zum gummielastischen Zustand erfolgt jedoch innerhalb der Fehlergrenze bei der gleichen Temperatur; d.h. das Harz erweicht bei der selben Tempe-

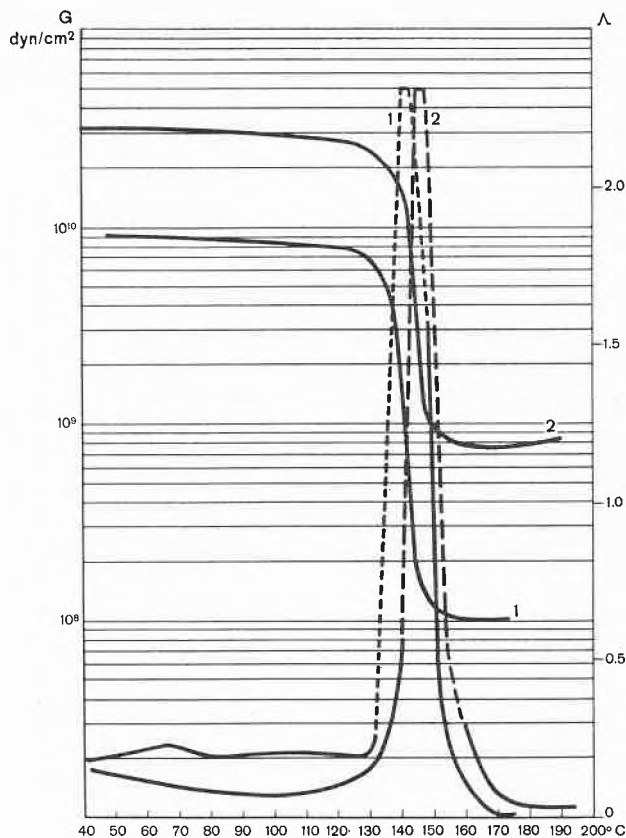


Abb. 12. Schubmodul G und Dämpfung Δ als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445). Einfluß des Quarzmehls

- 1: F(CY 205) + HT 907 + DY 061
 100 : 80 : 0,5 Teile
 2: F(CY 205) + HT 907 + DY 061 + QM K 13
 100 : 80 : 0,5 : 300 Teile

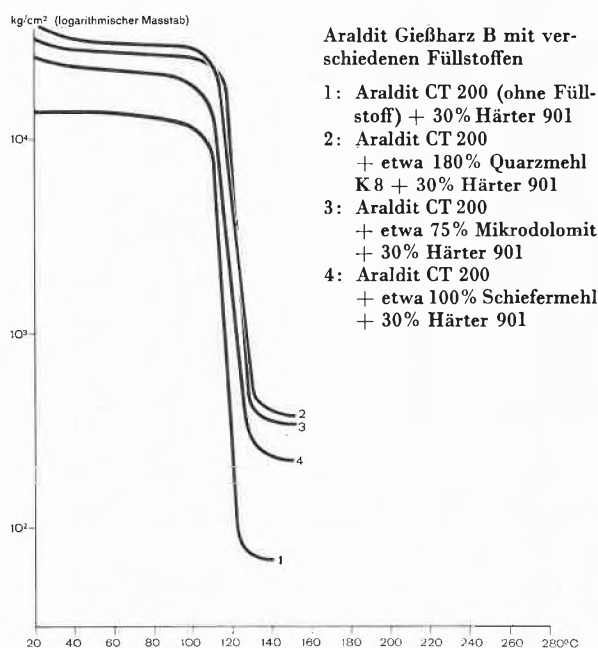


Abb. 13. Schubmodul als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445)

ratur unabhängig davon, ob es als Reinharz oder mit Quarzmehl gefüllt vorliegt. Der Martens-Wert täuscht bei Systemen mit Füllstoffen von hohem E -Modul einen höheren Erweichungspunkt vor. Im gummielastischen Zustand ist der Unterschied zwischen den Schubmoduli des gefüllten und des ungefüllten Systems noch ausgeprägter. Selbstverständlich wird der E -Modul durch weichere Füllstoffe, wie Schiefermehl (Kurve 4), weniger stark erhöht als durch harte Füllstoffe, wie Quarzmehl und Mikrodolomit (Kurve 2 und 3), dies sowohl im hartelastischen als auch im gummielastischen Bereich (Abb. 13). Auch bei diesem Beispiel wird durch die Zugabe des Füllstoffes die Umwandlungstemperatur kaum beeinflusst. Analoge Verhältnisse treffen wir bei den Glaslaminaten (Abb. 14). Auch hier beeinflusst das Glasgewebe die Umwandlungstemperatur des Systems nicht merklich. Auffallend ist der hohe Schubmodul im gummielastischen Zustand, ein Grund, weshalb die Martens-Werte an Laminaten viel zu hoch ausfallen und oftmals in keinem Verhältnis mehr zur tatsächlichen Erweichungstemperatur stehen.

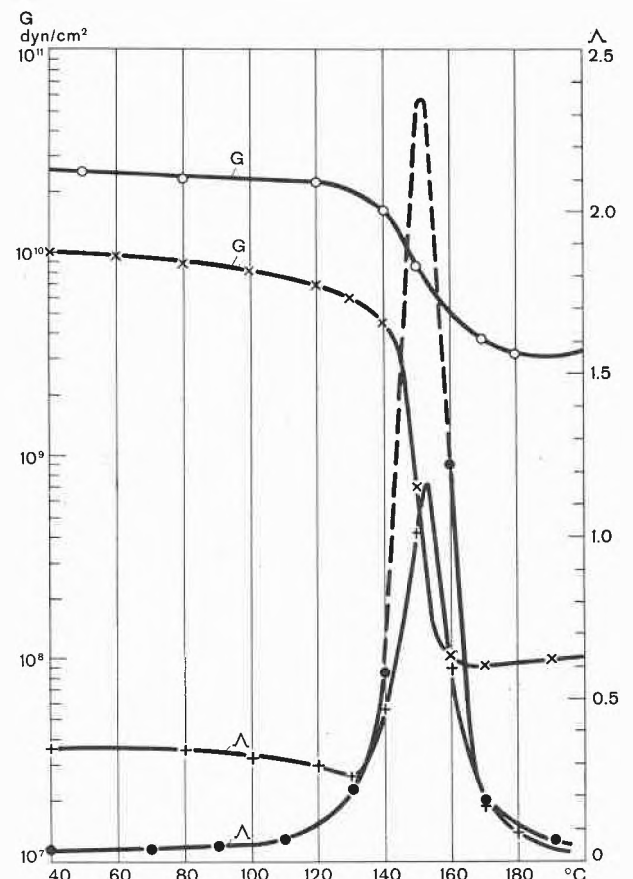


Abb. 14. Schubmodul G und Dämpfung Δ als Funktion der Temperatur von Reinharz und Glasgewebelaminat

- × × = Reinharz: 100 Teile @ Araldit F (CY 205)
 23 Teile Härter HY 974
 + + = Laminat: 1 mm, Plattendicke, aus gleichem Harz mit
 6 Lagen Glasgewebe Vetrotex 310
 (Leinenbindung)

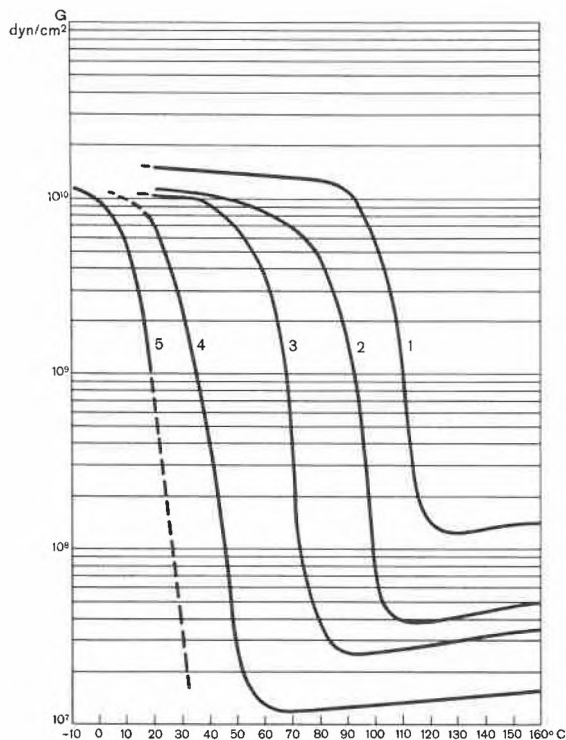


Abb. 15. Schubmodul G als Funktion der Temperatur (Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53445). Einfluß der Flexibilisatormenge

Zusammensetzung:

	F (CY 205)	HY 905	DY 040	DY 061
1:	100	100	—	1
2:	100	100	10	1
3:	100	100	25	1
4:	100	100	50	1
5:	100	100	75	1

Die hohen Martens-Werte dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Harz im Laminat bei der gleichen Temperatur erweicht wie das Reinharz und daß oberhalb der Erweichungstemperatur mit ganz anderem mechanischen Verhalten des Harzes zu rechnen ist.

Bei Zusatz von Flexibilisator zu einem bestimmten Harz-Härter-System liegen die Verhältnisse wiederum anders (Abb. 15).

Wie bereits schon der Zugversuch zeigt, liegt der E -Modul im hartelastischen Bereich auch mit hohem Flexibilisatorgehalt immer noch ungefähr gleich hoch wie beim nichtflexibilisierten Harz. Der Flexibilisator bewirkt jedoch eine starke Erniedrigung des Umwandlungspunktes. Durch den Zusatz von Flexibilisator DY 040 wird nicht nur die Beweglichkeit des Systems erhöht, sondern auch der Vernetzungsgrad erniedrigt. Dementsprechend wird der Schubmodul des flexibilisierten Systems im gummielastischen Bereich mit zunehmendem Flexibilisatorgehalt niedriger. Immerhin verhält sich auch ein System mit 50% Flexibilisator DY 040 noch eindeutig gummielastisch oberhalb der Umwandlungstempera-

tur. Der Schubmodul steigt von 70°C entsprechend dem Gummielastizitätsgesetz wieder an bis zur Zersetzungstemperatur. Bei 75% Flexibilisator reißt der Prüfkörper bei der Messung ab, was auf den Beginn des plastischen Fließens zurückzuführen ist.

Der Einfluß des Flexibilisators auf Umwandlungstemperatur bzw. Dämpfungsmaximum ist aus Abb. 16 ersichtlich.

Abb. 17 zeigt den Verlauf des Schubmoduls einiger stark verschiedener Kunstharze. Kurve 1 ist wiederum das nichtflexibilisierte System Araldit F (CY 205) mit Härter HY 905. Plexiglas (Kurve 5) hat im hartelastischen Bereich praktisch den gleichen Schubmodul und die gleiche Erweichungstemperatur. Im gummielastischen Zustand ist jedoch der Schubmodul mehr als eine Zehnerpotenz tiefer. Bei weiterer Temperatursteigerung sinkt der Schubmodul noch weiter ab; das Material verhält sich plastisch, bis es schließlich in den flüssigen Zu-

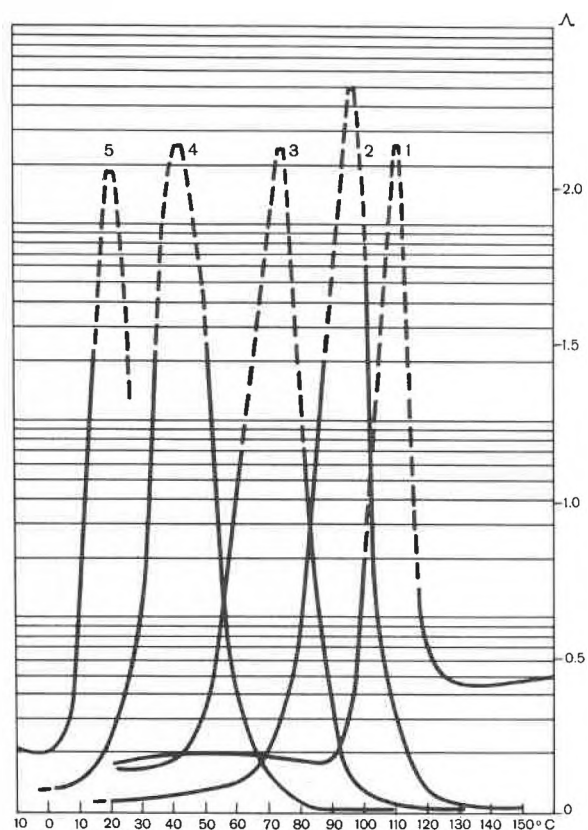


Abb. 16. Dämpfung Δ als Funktion der Temperatur (Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53445). Einfluß der Flexibilisatormenge

Zusammensetzung:

	F (CY 205)	HY 905	DY 040	DY 061
1:	100	100	—	1
2:	100	100	10	1
3:	100	100	25	1
4:	100	100	50	1
5:	100	100	75	1

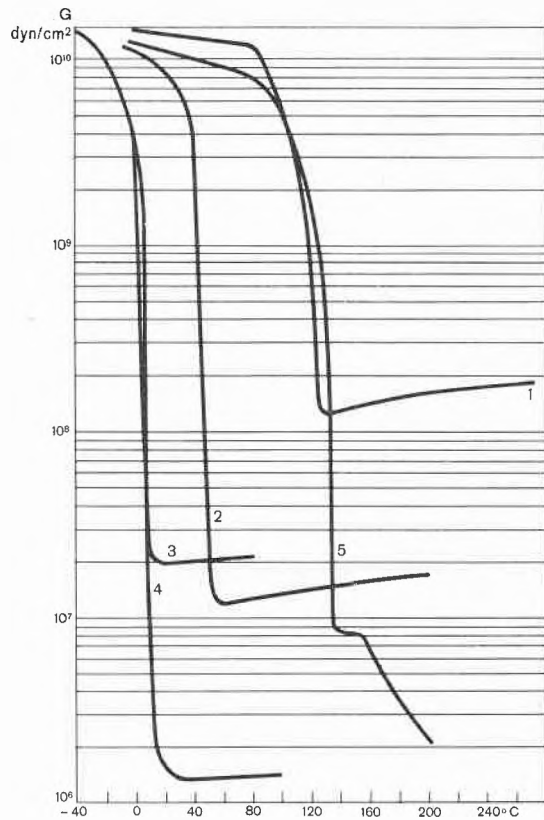


Abb. 17. Schubmodul G als Funktion der Temperatur. Verschiedene Kunstharztypen (Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53445)

- 1: Araldit F (CY 205) + Härter HY 905 + DY 061
Gewichtsteile 100:100:1
- 2: Araldit F (CY 205) + Härter HY 905 + DY 040 + DY 061
Gewichtsteile 100:100:50:1
- 3: Araldit CY 208 + Härter HY 964 + DY 064
Gewichtsteile 100:59:1
- 4: Araldit CY 208 + Härter HT 907 + DY 040 + DY 064
Gewichtsteile 100:50:50:1
- 5: Plexiglas

stand übergeht, während Duroplaste (besser Thermoplaste) sich bis zur Zersetzung gummielastisch verhalten. Flexibilisiert man ein bereits bewegliches Harz, wie Araldit CY 208 (aliphatischer Diglycidyläther), mit Flexibilisator DY 040, also mit einer relativ polaren beweglichen Hauptkette, so fällt der Schubmodul bei gleichem Erweichungspunkt um eine Zehnerpotenz weiter ab als mit Härter HY 964 mit unpolare Seitenkette. Der «Abstandhalter» wirkt als gutes Schmiermittel, vermindert jedoch die Vernetzungsdichte bedeutend weniger.

Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften

Füllstoffe beeinflussen auch das dielektrische Verhalten der Kunstharze.

Der Verlustfaktor ist bei gefüllten Harzen bereits bei 20°C durchwegs höher als beim Reinharz (Abb. 18). Bei gleicher Füllstoffart (Quarzmehl oder Aluminiumoxydhydrat) können die erwähnten Effekte der Zwischen-

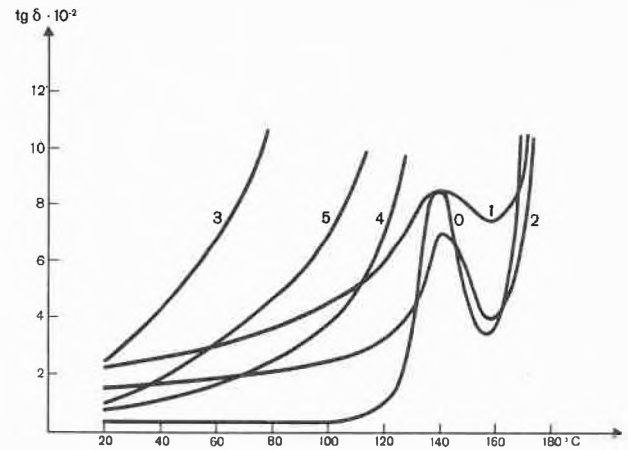


Abb. 18. Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta$ als Funktion der Temperatur. Einfluß verschiedener Füllstoffe, mit Scheringbrücke gemessen, 1000 V, 50 Hz. Prüfplatte $130 \times 130 \times 2$ mm

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 0: 100 Teile Araldit B (CT 200) | 1: + 200 Teile Quarzmehl K 8 |
| 30 Teile Härter HT 901 | 2: + 200 Teile Quarzmehl spez. |
| | 3: + 200 Teile DT 080 |
| | 4: + 200 Teile DT 080 spez. |
| | 5: + 200 Teile Kreidemehl |

schichtpolarisation sehr unterschiedlich sein. Obschon sich bei Quarzmehl die Zwischenschichtpolarisation bei Raumtemperatur relativ stark auswirkt, liegen die Verluste bei erhöhten Temperaturen günstiger als bei den anderen hier untersuchten Füllstoffen. Das $\operatorname{tg} \delta$ -Maximum (Dämpfungsmaximum) liegt beim gefüllten und beim ungefüllten System bei der gleichen Temperatur, und zwar unabhängig von der Qualität des Quarzmehls. Bei Aluminiumoxydhydrat sowie bei Kreidemehl ist dieses Dämpfungsmaximum nicht mehr feststellbar.

Durch Zusatz von Flexibilisator DY 040 werden die dielektrischen Verluste bei tiefen Temperaturen wenig

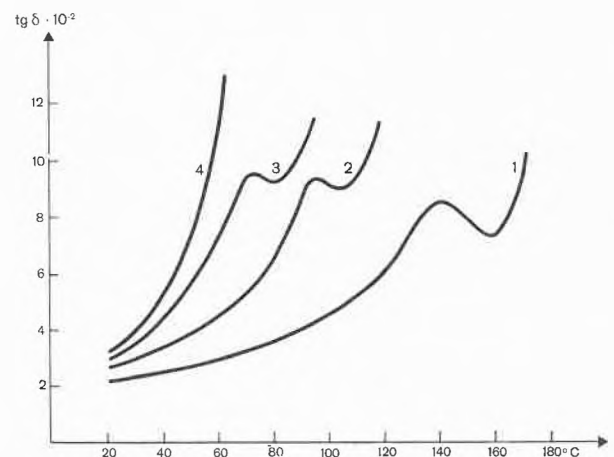
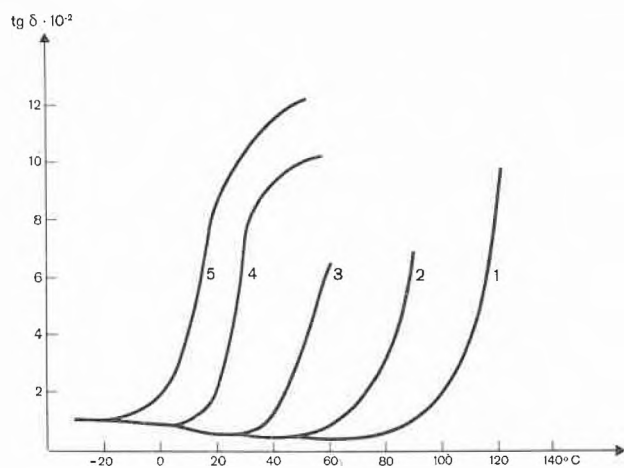


Abb. 19. Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta$ als Funktion der Temperatur. Einfluß der Flexibilisatormenge, mit Scheringbrücke gemessen, 1000 V, 50 Hz. Prüflinge: Platten $130 \times 130 \times 2$ mm

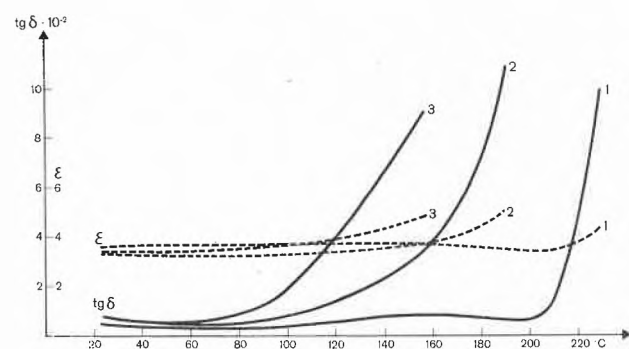
- | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1: 100 Teile Araldit B (CT 200) | 2: + 10 Teile Flexibilisator DY 040 |
| 30 Teile Härter HT 901 | 3: + 20 Teile Flexibilisator DY 040 |
| 200 Teile Quarzmehl K 8 | 4: + 30 Teile Flexibilisator DY 040 |

Abb. 20. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur (Abhängigkeit von der Flexibilisatormenge)

	Araldit F (CY 205)	Härter HY 905	Beschleuniger DY 061	Flexibilisator DY 040
1:	100	100	1	0
2:	100	100	1	10
3:	100	100	1	25
4:	100	100	1	50
5:	100	100	1	75

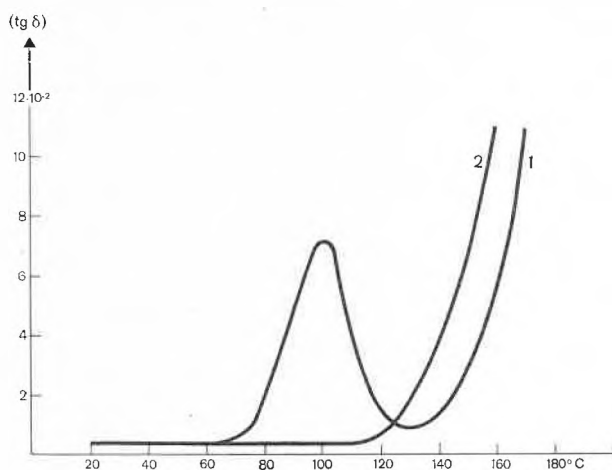
beeinflusst. Mit zunehmender Menge Flexibilisator DY 040 erfolgt jedoch der Anstieg des Verlustfaktors bei immer niedrigeren Temperaturen (Abb. 19), so daß sich die dielektrischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur zusehends verschlechtern. Das $\text{tg } \delta$ -Maximum verschiebt sich zu immer tieferen Temperaturen.

Abb. 20 zeigt den Einfluß des Flexibilisators auf das System Araldit F (CY 205)/HY 905. Aus diesem Bild

Abb. 21. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur. Einfluß der Flexibilisatormenge

Mischungen:				
		1.	2.	3.
Araldit	CY 175	100	100	100
Beschleuniger	DY 065	12	12	12
Flexibilisator	DY 040	—	20	30
Härter	HT 907	95	95	95

Aushärtung: 3 h 80°C + 6 h 120°C

Abb. 22. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur

1:	Araldit F	(CY 205)	100	Gewichtsteile
	Härter	HY 964	130	Gewichtsteile
	Beschleuniger	DY 964	1	Gewichtsteil
2:	Araldit F	(CY 205)	100	Gewichtsteile
	Härter	HT 907	80	Gewichtsteile
	Beschleuniger	DY 063	0,5	Gewichtsteil

geht hervor, daß die Wirkung der ersten 25 Teile Flexibilisator wesentlich größer ist als die der nachfolgenden Zusatzmengen. Bei Kunstharzen, welche vor allem infolge der sterischen Anordnung einen hohen Erweichungspunkt aufweisen, wie dies z.B. beim System Araldit CY 175/HT 907 der Fall ist, wird durch die Flexibilisatorzugabe die Erweichungstemperatur bzw. die Temperatur des $\text{tg } \delta$ -Anstiegs noch wesentlich stärker beeinflusst, wie dies auf Abb. 21 deutlich zum Ausdruck kommt.

Abb. 22 zeigt, daß die unpolare Seitenkette auch in Hinsicht auf die dielektrischen Eigenschaften ganz spezifischen Einfluß ausübt. Während bei den meisten Epoxydharzsystemen, wie z.B. Araldit F (CY 205)/HT 907, das dielektrische Dämpfungsmaximum nicht oder nur undeutlich als Schulter erkennbar ist, liegt bei Flexibilisierung mit HY 964 (lange unpolare Seitenketten) das dielektrische Dämpfungsmaximum deutlich vor dem späteren starken Anstieg des Verlustfaktors.

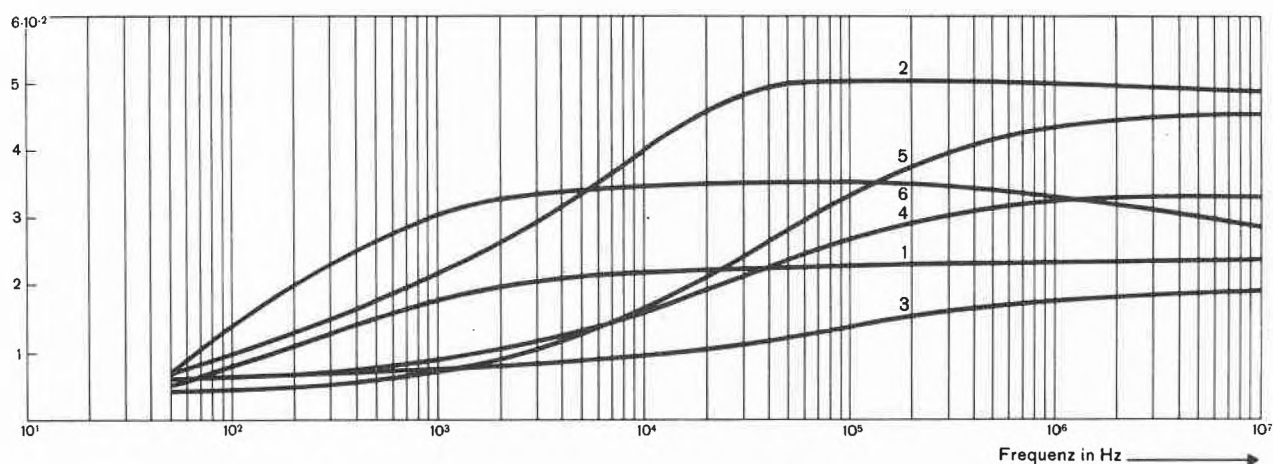
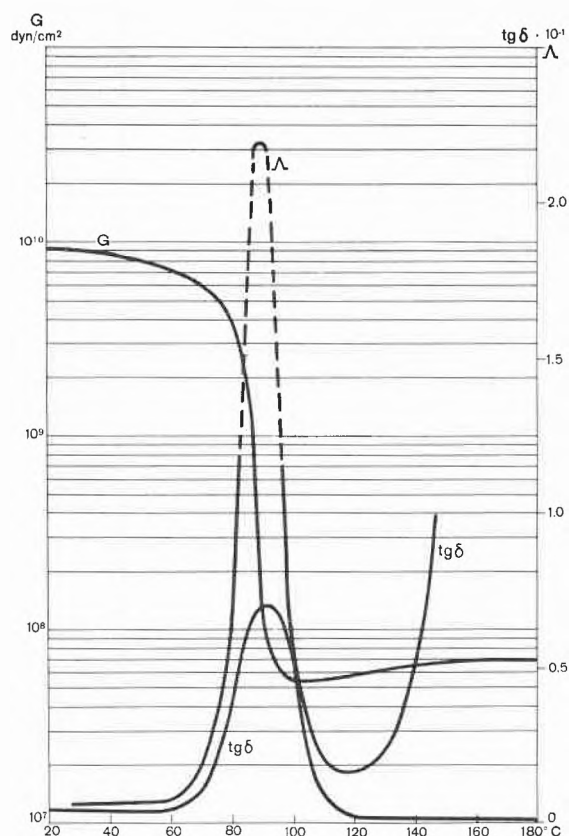
Auf Abb. 23 sind die dielektrische und die mechanische Dämpfung als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Beide Kurven haben ein Maximum bei der gleichen Temperatur. Offensichtlich ist das dielektrische und das mechanische Dämpfungsmaximum auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich auf das Freiwerden der Nebenvalenzkräfte. Die Erweichungstemperatur entspricht dem ersten Anstieg der dielektrischen Verluste, während der Glaspunkt oder Umwandlungspunkt dem mechanischen oder dielektrischen Dämpfungsmaximum entspricht. Oberhalb des Umwandlungspunktes ist keine mechanische Dämpfung mehr meßbar. Dies deutet darauf hin, daß das Material bei weiterer Temperaturerhöhung in mechanischer Hinsicht unverändert bleibt, d.h.

Abb. 23. Schubmodul G , Dämpfung Δ und $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur

Araldit F	(CY 205)	100 Gewichtsteile
Härter	HY 964	130 Gewichtsteile
Beschleuniger	DY 964	1 Gewichtsteil
Härtung: 24 h 140°C		

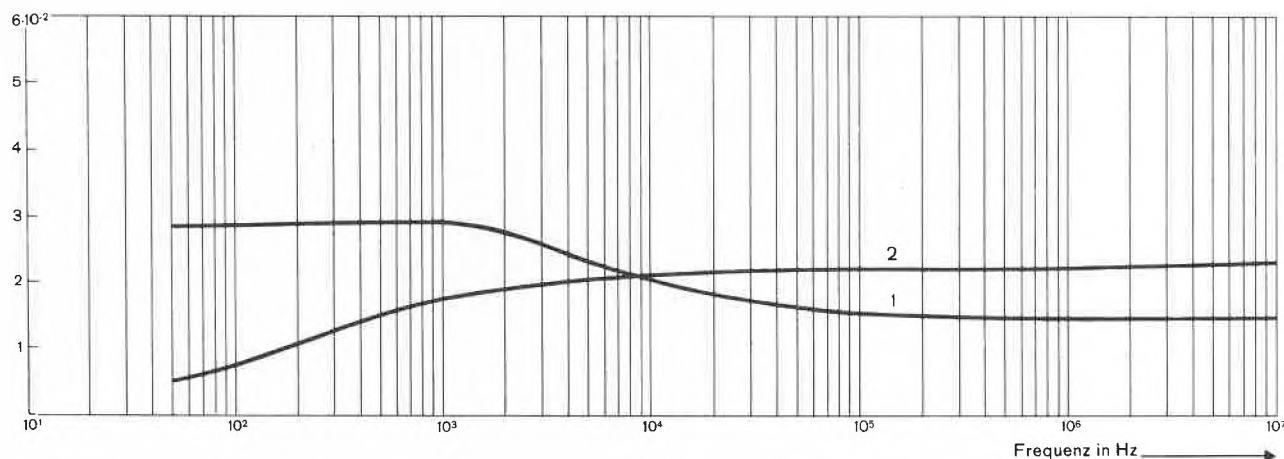
es folgt dem Gummielastizitätsgesetz. Die dielektrischen Verluste steigen jedoch oberhalb 120°C infolge ständig zunehmender Leitfähigkeit stark an. Die chemische Konstitution der Harze, Härter und Zusatzstoffe muß sich auch auf den Verlauf der dielektrischen Verluste als Funktion der Frequenz auswirken. Jede polare Gruppierung hat bei einer bestimmten Frequenz ein dielektrisches Dämpfungsmaximum. Bei Kunstharzen mit polarem Charakter überschneiden sich die einzelnen Dämpfungsmaxima, so daß sie einzelne Bereiche mit relativ hohen Verlusten aufweisen. Unpolare Kunststoffe, wie Polyäthylen oder Polypropylen, haben über den ganzen Frequenzbereich (von 50 Hz bis über 10^{10} Hz) ausgesprochen niedrige Verluste. Vergleicht man die $\text{tg } \delta$ -Kurven der verschiedenen Harz-Härter-Kombinationen (Abb. 24), so fallen zunächst die hohen Verluste bei der Kombination F (CY 205) mit Härter HT 972 auf, eine Kombination, die sehr niedrige Verluste als Funktion der Temperatur aufweist. Cycloaliphatische Systeme ha-

Abb. 24. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Frequenz. Verschiedene Harz-Härter-Systeme. Meßtemperatur 20°C

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05, 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260
 Meßzelle: (wtw) MFM 5 T
 Prüfplatten: 140 × 59 × 2 mm, mit Leitsilberbelag versehen
 Meßmethode: Substitution

Mischungen:

	Harz	Härter	Beschleuniger	Gewichtsteile	Aushärtung	
1:	Araldit	(CY 205)	HT 907	DY 061	100 : 80 : 25	14 h 130°C
2:	Araldit	(CY 205)	HT 972	—	100 : 27	2 h 100°C + 2 h 180°C
3:	Araldit	(CY 205)	HY 964	DY 064	100 : 130 : 2	6 h 80°C + 14 h 130°C
4:	Araldit	(CY 205)	HT 901	—	100 : 67,5	24 h 140°C
5:	Araldit	(CT 200)	HT 901	—	100 : 30	24 h 160°C + 72 h 160°C
6:	Araldit	CY 175	HT 901	—	100 : 70	24 h 140°C + 8 h 160°C

Abb. 25. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Quarzmehls

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05
100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260

Meßzelle: (wtw) MFM 5 T

Prüfplatten: $140 \times 59 \times 2$ mm, mit Leitsilberbelag versehen

Meßmethode: Substitution

Bemerkungen: Die Werte bei 50 Hz sind mit der Scheringbrücke gemessen (Tetex AG)

Mischung:

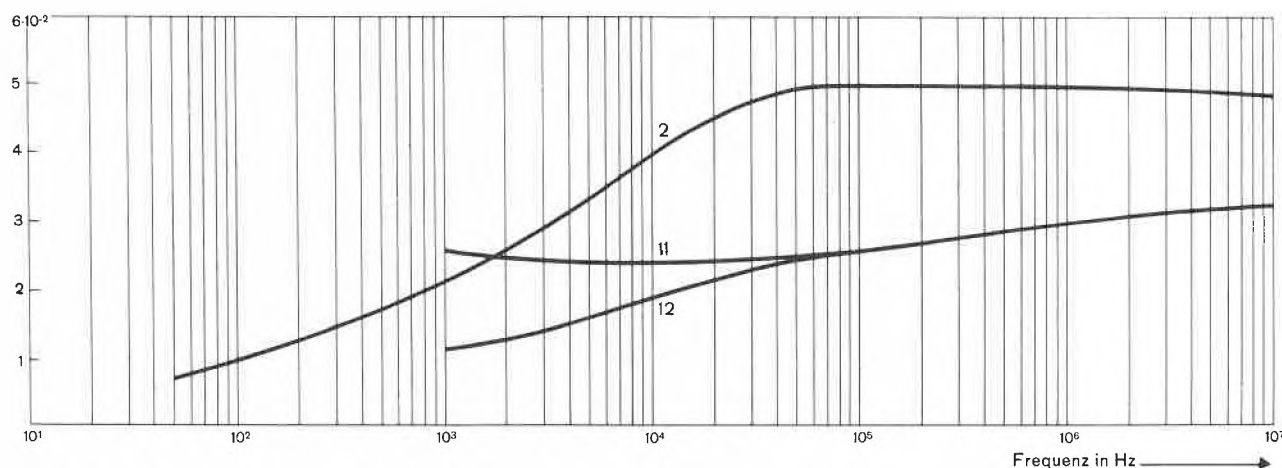
1: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Aushärtung
Härter HT 907 80 Gewichtsteile 5 h 80°C + 24 h 140°C
Beschleuniger DY 061 0,5 Gewichtsteil
Quarzmehl K 13 300 Gewichtsteile

2: Mischung wie 1, jedoch ohne Quarzmehl. Aushärtung 14 h 130°C

ben bei niedrigen Frequenzen höhere Verluste (Kurve 6), während mit aromatischen Systemen (Kurven 4 und 5) die Verluste bis etwa 10^4 Hz relativ niedrig sind, dann aber stärker ansteigen. Die niedrigsten Verluste werden mit dem Härter HY 964 (Kurve 3) erreicht, da die lange

unpolare Seitenkette keine dielektrische Dämpfung aufweist und die Gesamtpolarität des Harzes erniedrigt.

Zugabe von Quarzmehl erniedrigt bei allen Epoxydharzformstoffen die dielektrischen Verluste bei Frequenzen oberhalb 10^4 Hz (Abb. 25), da die Verluste des Quar-

Abb. 26. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Glasgewebes

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05
100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260

Meßzelle: (wtw) MFM 5 T

Prüfplatten: $140 \times 59 \times 2$ und 4 mm

Meßmethode: Substitution

Mischungen:

2: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Aushärtung: 2 h 100°C + 2 h 180°C
Härter HT 972 27 Gewichtsteile Prüftemperatur: 20°C
Plattendicke: 2 mm
11: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Preßtemperatur: 80°C/1 h
Härter HT 972 27 Gewichtsteile Härtung: 180°/5 h
Prüftemperatur: 28°C
Plattendicke: 4 mm
13 Lagen Glasgewebe 91145 (finish A 1100 Glasgehalt: 58,9%)
12: wie 11, jedoch 13 Lagen Glasgewebe 91145
finish Volan A. (Glasgehalt: 52,3%)

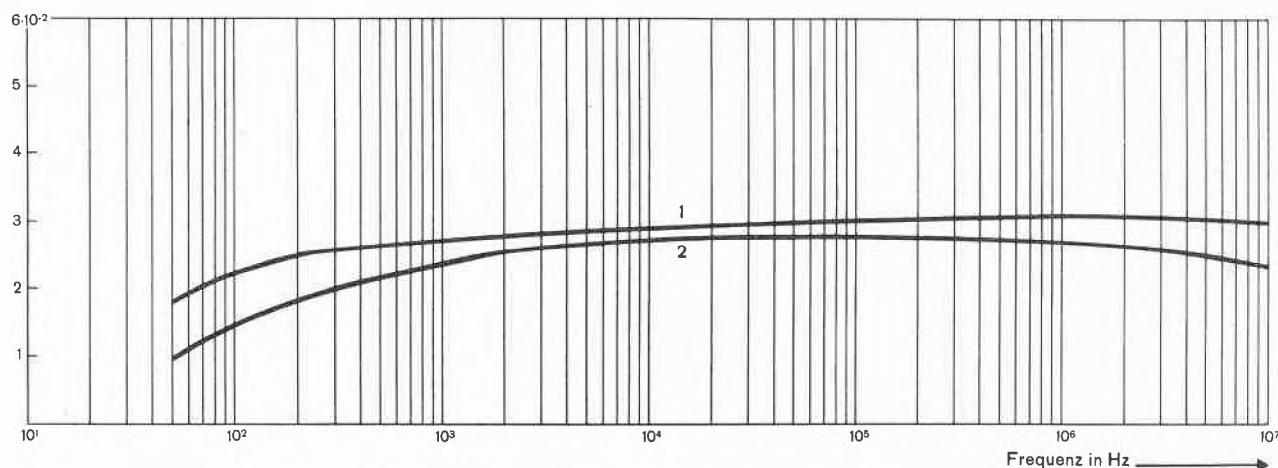


Abb. 27. Verlustfaktor $\text{tg}\delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Flexibilisators. Meßtemperatur 20°C

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05

100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260

Meßzelle: (wtw) MFM 5 T

Prüfplatten: 140 × 59 × 2 mm, mit Leitsilberbelag versehen

Meßmethode: Substitution

Mischungen:

1: CY 175 + HT 907 + DY 040 + DY 065 (100 : 95 : 20 : 12)
Aushärtung 2 h 80°C + 5 h 120°C

2: CY 175 + HT 907 + DY 065 (100 : 83,2 : 12)
Aushärtung 24 h 140°C

zes über den ganzen Frequenzbereich um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger sind als diejenigen der heute bekannten Epoxydharze. Bei Frequenzen unterhalb 10⁴ Hz macht sich auch beim System Araldit F (CY 205)/HT 907 wiederum die Zwischenschichtpolarisation bemerkbar.

Auch E-Glas hat im ganzen Frequenzbereich von 50 bis 10¹⁰ Hz niedrigere dielektrische Verluste als das Epoxydharz. Oberhalb von ungefähr 10⁴ Hz sind die Verluste der Glasfaserlaminat- und Reinharz kommt beim System Araldit F (CY 205)/HT 972 besonders deutlich zum Ausdruck. Interessant ist, daß auch bei diesem Harz-Härter-System mit Schlichte auf Basis von Chrom-Methacrylat wiederum eine deutlich geringere Zwischenschichtpolarisation gemessen wurde als mit Silan-Schlichte (Abb. 26).

Im Gegensatz zur Flexibilisierung mit HY 964 (lange unpolare Seitenkette) ist der Einfluß von Flexibilisator DY 040 auf das dielektrische Verhalten als Funktion der Frequenz gering (Abb. 27). Der Unterschied zwischen den beiden Flexibilisortypen kommt bei der Flexibilisierung von Harzen wie Araldit CY 208 (aliphatischer Diglycidyläther) deutlich zum Ausdruck (Abb. 28), da sich die Harze bei 20°C bereits im gummielastischen Zustand befinden. Die hohen dielektrischen Verluste zwischen 10³ und 10⁴ Hz sind nicht auf Zwischenschichtpolarisation zurückzuführen, sondern auf die hohe Leitfähigkeit.

Einfluß auf Kriechstrombeständigkeit

Für viele Anwendungen in der Elektroindustrie bildet die Beständigkeit der Kunstharze gegen Kriechentladungen einen wesentlichen Faktor. Zurzeit fehlt immer noch eine normierte Prüfung, welche es erlaubt, die ver-

schiedenen Kunstharze in mehrere Kategorien von sehr schlecht bis sehr gut einzuteilen. Wir haben Versuche nach einer von Westinghouse vorgeschlagenen und veröffentlichten Methode durchgeführt, dem «Differential test with controlled metal-to-water discharges for wet surface tracking resistance of insulating material», kurz «Differentialtest» genannt. Wie bereits aus dem Titel hervorgeht, wird der Prüfkörper mit einer bestimmten

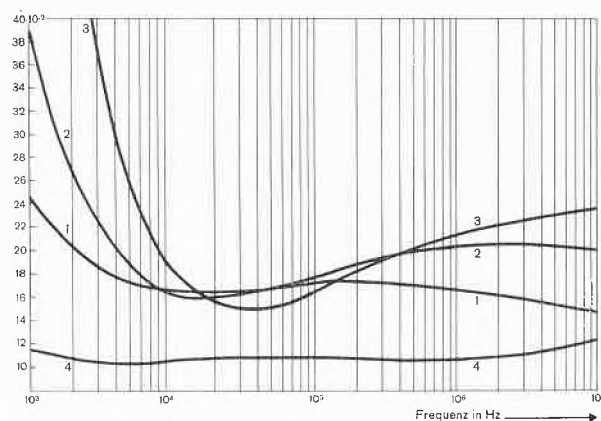


Abb. 28. Verlustfaktor $\text{tg}\delta$ als Funktion der Frequenz. Messungen gummielastischer Harze. Meßtemperatur 25°C

Mischungen:

	1.	2.	3.	4.
CY 208	200	200	200	200
DY 064	2	2	2	2
DY 040	50	100	150	—
HT 907	100	100	100	—
HY 964	—	—	—	118,6

Härtung: 24 h 140°C

Entladungsenergie von Metallelektrode zu Wasserelektrode beansprucht (1 min), anschließend wird festgestellt, wie hoch die Entladungsenergie sein muß, um eine Kriechspurbildung herbeizuführen. Diese Methode erlaubt erstmals eine rasche Prüfung und Unterteilung in die verschiedenen Kategorien. Um die kriechstromschwächeren Kunststoffe besser differenzieren zu können, haben wir die ursprünglich vorgesehene Anzahl von fünf Stufen unter Zuhilfenahme zweier niedrigerer Entladungsenergien um zwei weitere Stufen vermehrt. Bei den in Tabellen I bis III aufgetragenen Resultaten werden die verschiedenen Systeme in die Stufen 1 (sehr schlecht) bis 7 (sehr gut, keine Kriechspurbildung bei der höchsten Entladungsenergie) unterteilt. Da bis heute die Methode noch nicht normiert ist, muß diese Einteilung vorläufig noch als provisorisch betrachtet werden. Es hat sich gezeigt, daß chemische Konstitution und Art der Füllstoffe gerade bei dieser anscheinend sehr undefinierbaren Beanspruchung gesetzmäßigen Einfluß hat. Je nach Bindungsart geht die thermische Zersetzung mehr in Richtung Kohlenstoff (schlecht) oder flüchtige Bestandteile (gut).

In Tabelle I sind die Resultate ungefüllter Systeme aufgezeichnet, woraus hervorgeht, daß bezüglich Kriechstromfestigkeit mit cycloaliphatischen Epoxydharzen, wie z.B. Araldit CY 175, im Vergleich zu den aromatischen Bisphenol-Epoxydharzen z.B. Araldit B (CT 200) oder Araldit F (CY 205) erheblich bessere Werte erhalten werden. Es ist von Bedeutung, daß der Einfluß des Härters (cycloaliphatisch oder aromatisch) wesentlich geringer ist als derjenige des Harzes. Zugabe von Quarzmehl verbessert die Kriechstromfestigkeit der kriechstromschwachen Harze (B/HT 901) um etwa eine Stufe, verschlechtert jedoch die Festigkeit der besten Kombination (CY 175/HT 907). Aluminiumoxydhydrat vermag bei den aromatischen Epoxydharzen die Kriechstromfestigkeit um zwei bis drei Stufen zu verbessern, während bei den cycloaliphatischen Kombinationen der höchste Wert erhalten bleibt. Die Prüfung von Glasgewebelaminaten ist infolge des kleinen Elektrodenabstandes größeren Streuungen unterworfen. Im allgemeinen fallen die Lamine in eine niedrigere Stufe als die Reinharze. Die meisten Isolierstoffe sind nicht nur elektrisch, sondern gleichzeitig auch thermisch beansprucht. Es hat sich ge-

Einfluß von Zusatzstoffen auf die Kriechstromfestigkeit (Differentialtest Westinghouse)

Einteilung in 7 Stufen. Kriterium: Spannungsprüfung bei 1000 V (20 000 Ohm)
Kontinuierlicher Stromfluß von 6 mA und mehr

Tabelle I. Einfluß von Harz und Härter auf die Kriechstromfestigkeit

	Stufe	Zeit bis Kriechspurbildung in sec
Araldit B (CT 200) + Härter HT 901	3	16
" " " + " HT 907	3	18
" F (CY 205) + " HT 907 + Beschleuniger DY 061	3	43
" " " + " HT 972	2-3	-
" CY 175 + " HT 901	6	-
" " + " HT 907 + Flexibilisator DY 040 + Beschleuniger DY 065	7	-

Tabelle II. Einfluß von pulverförmigen Füllstoffen

Araldit B (CT 200) + Härter HT 901	3	16
" " " + " " + QM	4	60
" " " + " " + $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5	59
" F (CY 205) + " HT 907 + Beschleuniger DY 061	3	43
" " " + " " + QM	4	60
" " " + " " + $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6	60
" CY 175 + " HT 907 + Flexibilisator DY 040 + Beschleuniger DY 065	7	-
" " + " " + " + QM	5	60
" " + " " + " + Al_2O_3	7	-

Tabelle III. Einfluß des Glasgewebes

	Stufe/sec Laminat	Stufe/sec Reinharz
Araldit B (CT 200) + Härter HT 901	1/7	3/16
" F (CY 205) + " HT 907 + Beschleuniger DY 063	2/40	3/43
" " " + " HT 972	1/3	2-3/-
" CY 175 + " HT 907 + Flexibilisator DY 040 + Beschleuniger DY 065	7/-	7/-

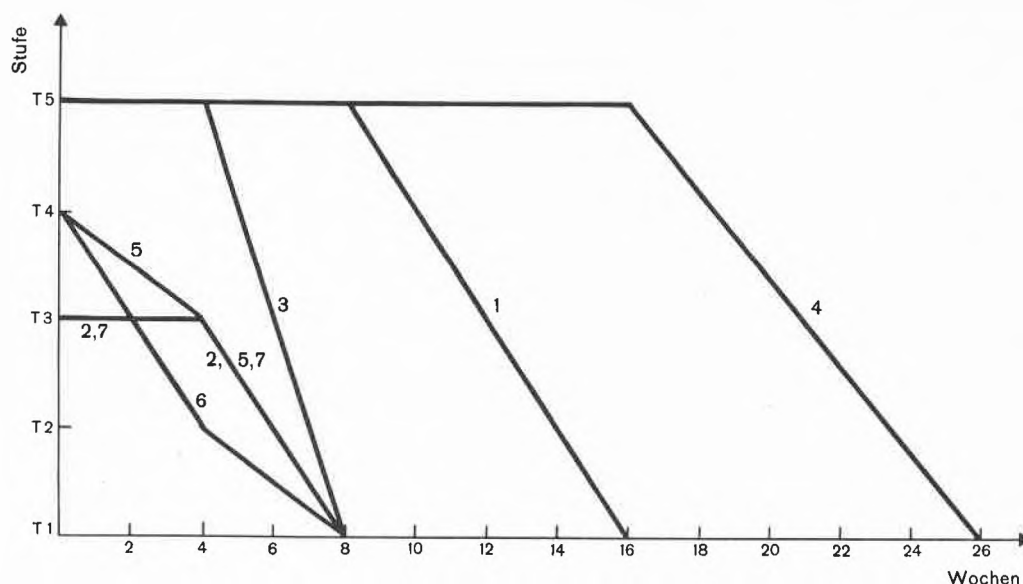


Abb. 29. Kriechstromfestigkeit nach VDE 0303 von verschiedenen Gießharzen als Funktion der thermischen Alterung. Alterungstemperatur 150°C

Mischungen:

	Gewichtsteile	Aushärtung
1: F (CY 205) + HY 905 + DY 040 + DY 061	100 : 100 : 10 : 0,5	5 h 80°C + 5 h 120°C
2: F (CY 205) + HY 906 + DY 061	100 : 80 : 1	4,5 h 100°C + 14 h 160°C
3: F (CY 205) + HT 907 + DY 061	100 : 80 : 0,5	4,5 h 100°C + 15 h 130°C
4: CY 175 + HT 907	100 : 50	20 h 150°C
5: F (CY 205) + HT 976 + Be. 973	100 : 30 : 1	16 h 60°C + 7 h 160°C
6: F (CY 205) + HT 972	100 : 27	6 h 120°C
7: B (CT 200) + HT 901	100 : 30	14 h 140°C

zeigt, daß die thermische Alterung die Kriechstromfestigkeit der Isolierstoffe entscheidend beeinflussen kann.

Abb. 29 zeigt das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Harz-Härter-Systeme. Wiederum schneidet hier das cycloaliphatische Epoxydharz am besten ab, gefolgt von den aromatischen, mit cycloaliphatischen Härtern gehärteten Epoxydharzen. Analoge Resultate wurden auch von P. NOVAK⁵ gemessen. Bei Alterung bei 100°C (Abb. 30) ist nur noch beim Härter HT 972 innerhalb eines halben Jahres eine deutliche Verschlechterung der Kriechstromfestigkeit festzustellen.

Der Grund muß darin gesucht werden, daß bei Härter HT 972 durch Oxydation ein System mit stark erhöhter Resonanz (Chinoniminbildung) entsteht. Durch die Resonanz wird die Bindekraft zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen erhöht, so daß die Verbindung beim thermischen Zerfall zur Bildung von relativ gut leitendem Kohlenstoff (Ruß) führt. Der chemisch ähnliche Härter HT 976 (Diaminodiphenylsulfon) hat praktisch den gleichen Ausgangswert wie HT 972. Hier kann jedoch infolge der Sulfogruppe die Bildung eines höheren Resonanzsystems nicht erfolgen. Die Lebensdauer in

bezug auf Kriechstromfestigkeit wird hiermit um einen Faktor von mindestens 3 erhöht.

Abb. 31 zeigt beim System Araldit F (CY 205)/HY 905 den Einfluß von Füllstoffen. Nach dieser Prüfmethode wird sich ein mit Quarzmehl gefülltes System ungünstiger verhalten als das Reinharz.

Allerdings wird durch den Füllstoff noch eine minimale Kriechstromfestigkeit von Stufe T2 auch nach längerer Alterung erhalten, während das Reinharz auf die niedrigere Stufe T1 abfällt. Am schlechtesten schneidet wiederum das Glaslaminat ab.

Bei der Kombination Araldit B (CT 200)/HT 901 (Abb. 32) sind Reinharz und Glaslaminat nach acht Wochen Alterung bei 150°C auf die niedrigste Stufe gefallen. Das mit Quarzmehl gefüllte Harz weist schon im Anlieferungszustand Stufe T2 auf, fällt aber nach längerer Alterung nicht mehr weiter ab. Eine wesentliche Verbesserung kann mit Zugabe von Aluminiumoxydtrihydrat erzielt werden. Bei Alterung bei 150°C ist erst nach etwa vierzehn Wochen eine Verschlechterung (bis Stufe T2) festzustellen, während bei 140°C auch nach einem halben Jahr noch die höchste Stufe erhalten bleibt. Die besten Resultate werden mit der Kombination eines cycloaliphatischen Epoxydharzes und Aluminiumoxydtrihydrat erhalten.

⁵ Dr. P. NOVAK, Haus der Technik e. V., Essen, Vortragsveröffentlichungen, Heft 12 (1964).

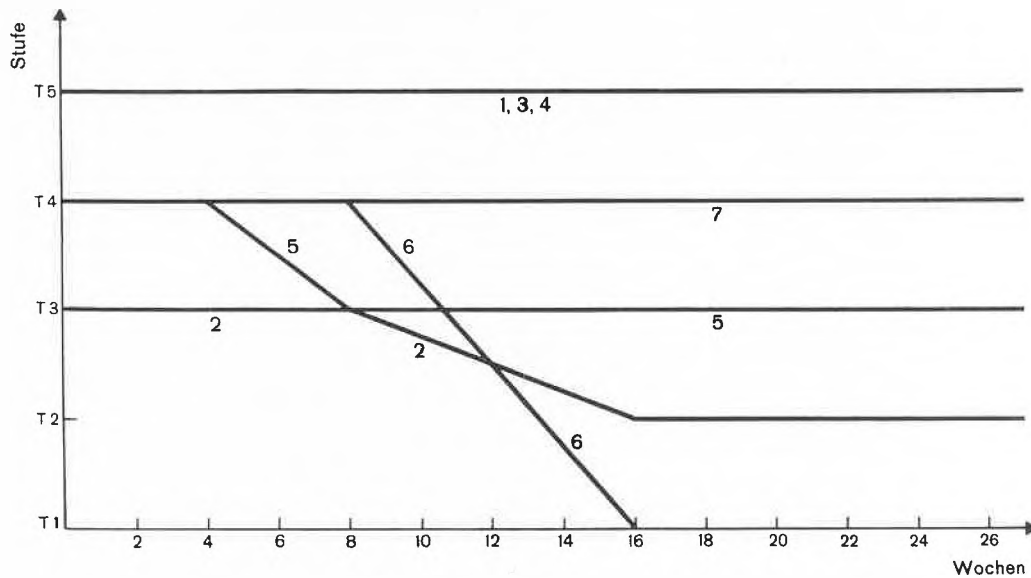


Abb. 30. Kriechstromfestigkeit nach VDE 0303 von verschiedenen Gießharzen als Funktion der thermischen Alterung. Alterungstemperatur 100°

Mischungen:

	Gewichtsteile	Aushärtung
1: F (CY 205) + HY 905 + DY 040 + DY 061	100 : 100 : 10 : 0,5	5 h 80°C + 5 h 120°C
2: F (CY 205) + HY 906 + DY 061	100 : 80 : 1	4,5 h 100°C + 14 h 160°C
3: F (CY 205) + HT 907 + DY 061	100 : 80 : 0,5	4,5 h 100°C + 15 h 130°C
4: CY 175 + HT 907	100 : 50	20 h 150°C
5: F (CY 205) + HT 976 + Be. 973	100 : 30 : 1	16 h 60°C + 7 h 160°C
6: F (CY 205) + HT 972	100 : 27	6 h 120°C
7: B (CT 200) + HT 901	100 : 30	14 h 140°C

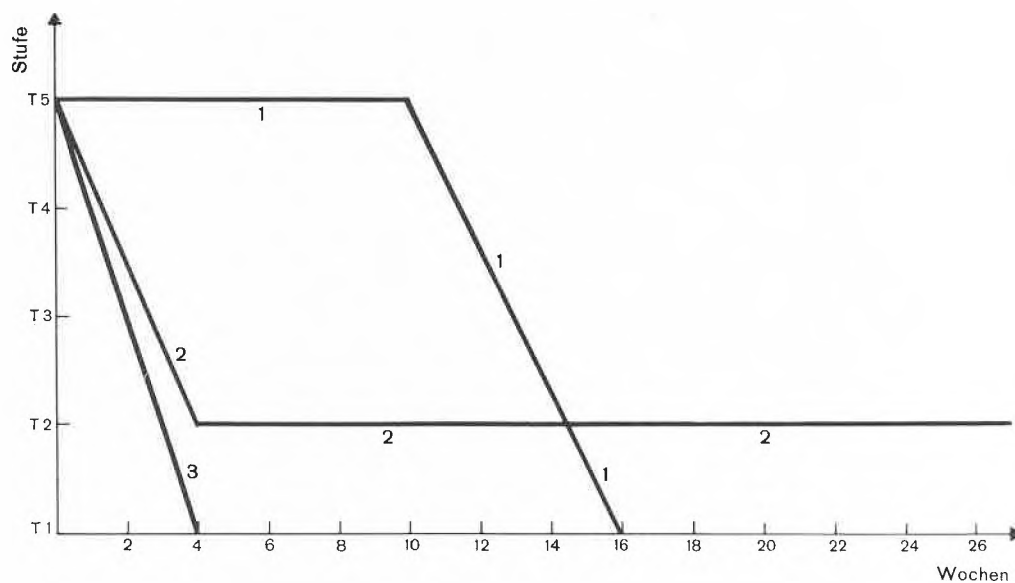


Abb. 31. Kriechstromfestigkeit als Funktion der thermischen Alterung. Einfluß von Zusatzstoffen. Alterungstemperatur 150°C

100 Teile Araldit F (CY 205) + 100 Teile Härter HY 905 + 1 Teil Beschleuniger DY 061
 1: ohne Zusatz, 2: + 400 Teile Quarzmehl K8, 3: Glaslaminat mit Glasgewebe RS 318

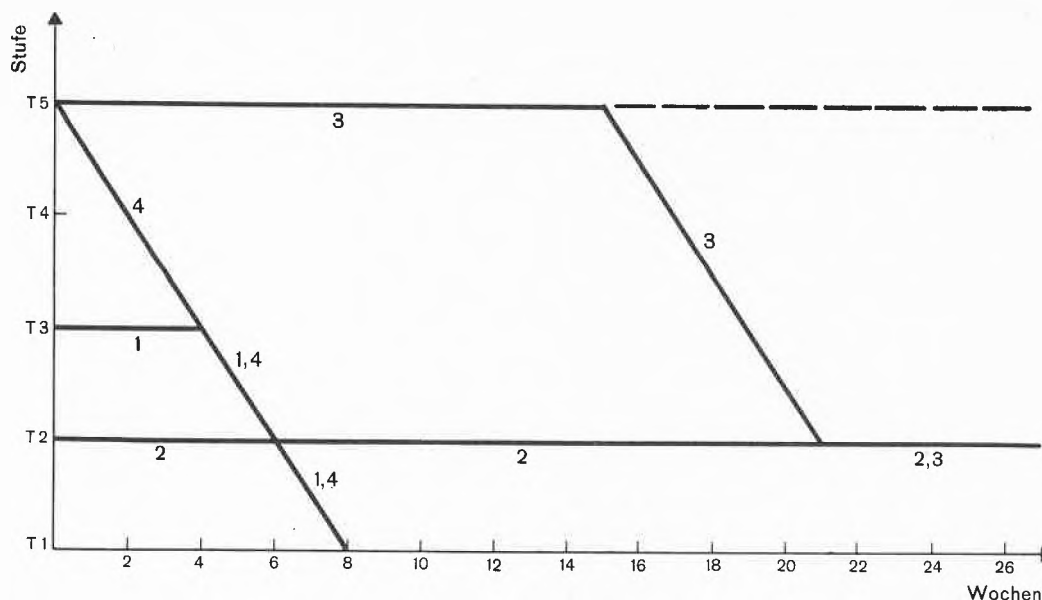


Abb. 32: Kriechstromfestigkeit als Funktion der thermischen Alterung. Einfluß von Zusatzstoffen. Alterungstemperatur 150°C

100 Teile Araldit B (CT 200) + 30 Teile Härter HT 901

- 1: ohne Zusatz,
- 2: + 200 Teile Quarzmehl K 8,
- 3: + 180 Teile Aluminiumoxydtrihydrat + 30 Teile Kreidemehl,
- 4: Glaslaminat mit Glasgewebe RS 318
- — = 3 (Alterungstemperatur = 140°C)

Die Ausführungen sollen eine Übersicht über die vielschichtigen Probleme vermitteln, welche sich beim Einsatz von Zusatzstoffen ergeben. Sie zeigen auch, wie wichtig es ist, die Zusatzstoffe für Epoxidharze mit der größten Sorgfalt auszuwählen.

Wir danken der Direktion der CIBA-Kunststoffabteilung für die wertvollen Anregungen sowie für die Genehmigung der Veröffentlichung. Ebenso sind wir verschiedenen Mitarbeitern für die Durchführung von Versuchen, insbesondere Fräulein HILLEBRAND, Herrn Dr. ERNST und Herrn Dr. HILTFELD, zu bestem Dank verpflichtet.

Füllstoffe in Kunstharzmassen als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlung*

Von K. ELBEL

Feldmühle AG, Werk Wesseling

Der jüngste Zweig der allgemeinen Technologie ist die Kerntechnik. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn im Reaktorbau und in der Anwendungstechnik radioaktiver Isotope alle bisher bekannten Werkstoffe völlig unvoreingenommen auf ihre Eignung geprüft wurden.

Es ist deshalb auch verständlich, wenn von Anfang an die Kunststoffe in der Kerntechnik breiten Eingang gefunden haben, obwohl sie, insgesamt gesehen, zu den weniger strahlenbeständigen Stoffen gehören. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auch nur einen Teil der Kunststoffe und deren Verwendung in der Kerntechnik

zu behandeln. Dazu ist das Gebiet in jeder Hinsicht zu komplex**.

Mein Vortrag hat den Einsatz gefüllter Kunststoffe als Schildmaterial gegen den ionisierenden Strahlung zum Thema. Selbst dieses Einsatzgebiet ist außerordentlich vielfältig und stellt derartig viele neuartige Aufgaben, daß ich mich auf einige wenige Beispiele beschränken muß. Zunächst seien die Strahlen geringer Eindringtiefe, beispielsweise α - und β -Strahlen, vernachlässigt, da diese normalerweise bereits von relativ geringen Schich-

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

** In diesem Zusammenhang sei auf die Informationsschrift *Kunststoffe, ihr Wesen und Verhalten gegenüber ionisierender Strahlung*, herausgegeben vom Deutschen Atomforum e.V., und auf das Buch *Werkstoffe der Kerntechnik* aus dem Deutschen Verlag der Wissenschaften, Berlin, verwiesen. Beide Schriften enthalten auch umfassende Literaturverzeichnisse.

Tabelle 1. Die energiereichen Strahlenarten

Strahlenart	Ladung	Ruhemasse	Energie	Reichweite für 2 MeV-Teilchen in	
				Luft	Wasser
Röntgen-Quanten	0	0	weiche: < 100 KeV harte: > 100 KeV	viele m	Halbwertsdicke 14 cm
Gamma-Quanten	0	0	> 500 KeV	viele m	
Neutronen	0	1	thermische: 0,025 eV epithermische: 0,025 eV bis 1 MeV schnelle: > 1 MeV	viele m	mehrere m
β -Teilchen (Elektronen)	1	1/1824	beschleunigte: bis zu 30 MeV aus radioaktivem Zerfall: bis zu mehreren MeV	mehrere m	0,9 cm
Protonen	1	1	beschleunigte: 1 bis 100 MeV	7,0 cm	74 μ
Deuteronen	1	2	beschleunigte: 1 bis 100 MeV	4,5 cm	48 μ
α -Teilchen	2	4	aus radioaktivem Zerfall: einige MeV beschleunigte: bis zu 100 MeV	1 cm	12 μ
Energereiche Folgekerne aus Kernreaktionen	1 bis etwa 20	~ 100	einige MeV bis zu ~ 80 MeV	bis zu einigen cm	< 0,1 mm

ten ungefüllter Kunststoffe absorbiert werden. Auch die verhältnismäßig schwachen Röntgenstrahlen der medizinischen Diagnostik sollen hier nicht behandelt werden, denn die dort auftretenden Abschirmprobleme werden seit Jahrzehnten beherrscht, wenn auch zum Teil wenig zufriedenstellend.

Tabelle 1 zeigt, daß die hier zu behandelnden Strahlenarten, nämlich epithermische und schnelle Neutronen, thermische Neutronen und Gamma-Strahlen, die größten Reichweiten besitzen und damit am schwierigsten

abzuschirmen sind. Der Hauptgrund für die große Reichweite dieser Strahlen ist das Fehlen jeglicher Ladung.

Die Energie der in Reaktoren vorkommenden Gamma-Strahlung beträgt etwa 0,5 bis 10 MeV. Für ihre Schwächung bzw. Absorption sind im wesentlichen drei Vorgänge verantwortlich, nämlich der photoelektrische Effekt, die Paarerzeugung und die Compton-Streuung. Solche Stoffe haben den höchsten Absorptionswirkungsquerschnitt für Gamma-Strahlen, deren Elektronendichte und damit Kernladungszahl und Dichte möglichst hoch liegen. In Abb. 1 ist dies zu erkennen.

Der in diesem Diagramm gezeigte Energiebereich deckt sich etwa mit den in Reaktoren vorkommenden Gamma-Energien. Durch die logarithmische Teilung des in der Ordinate aufgetragenen Absorptionskoeffizienten wird die starke Abhängigkeit der Absorption von der Dichte deutlich erkennbar; diese Abhängigkeit kann z. B. zwischen Al und Pb im Bereiche hoher Energie eine Zehnerpotenz betragen, im Bereiche niedriger Energien sogar bis zu zwei Größenordnungen. Deutlich wird aber auch aus diesem Diagramm, daß die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Energieinhalt der Gamma-Quanten nicht linear verläuft und bei den Elementen mit hoher Kernladungszahl bei etwa 3 MeV ein ausgeprägtes Minimum besitzt. Diese Tatsache resultiert aus dem verschiedenen hohen Anteil der vorhin genannten drei für die Absorption verantwortlichen Effekte an der Gesamtabsorption in Abhängigkeit von der Gamma-Energie. Diese Abhängigkeit zeigt Abb. 2.

Hier ist auf der Ordinate der Absorptionskoeffizient linear aufgetragen, wodurch das Minimum der Gesamtabsorption deutlicher wird als in Abb. 1. Die Abszisse, wie im vorigen Bild in MeV unterteilt, umfaßt hier einen größeren Bereich. Die unterbrochene Linie gibt die Gesamtabsorption und die durchgezogenen Linien ihre Bestandteile wieder. Man erkennt, daß bei 0,5 MeV, bei der unteren Grenze des interessierenden Gamma-Energie-Spektrums, photoelektrischer Effekt

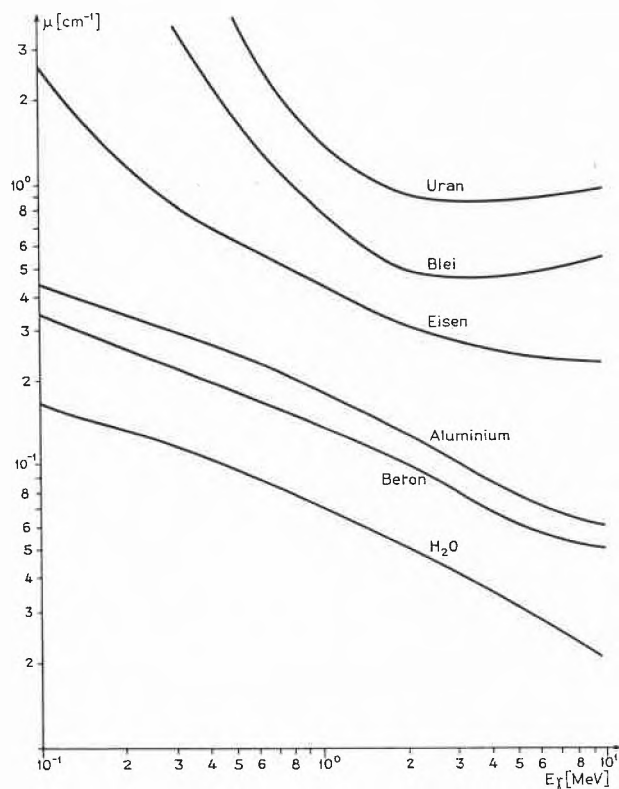


Abb. 1. Absorptionskoeffizient für γ -Strahlung in Abhängigkeit von der Energie

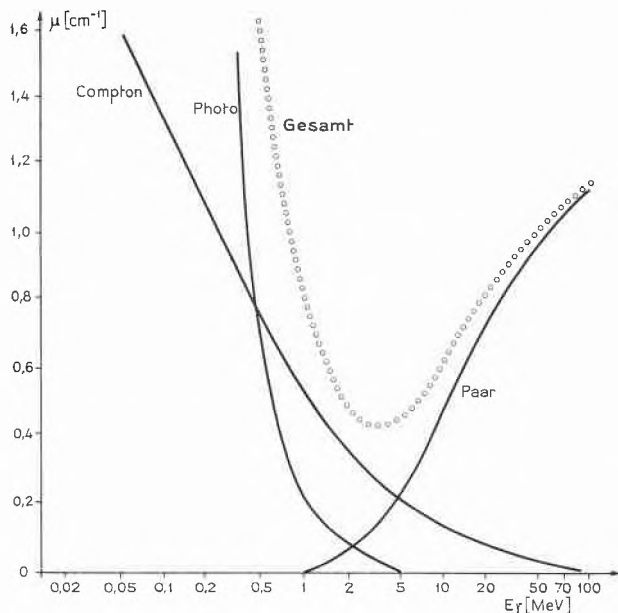


Abb. 2. Der Absorptionskoeffizient von γ -Strahlen in Blei. Die unterbrochene Linie gibt die Gesamtabsorption wieder, die durchgezogenen Linien zeigen ihre Bestandteile

und Compton-Streuung sich die Waage halten. Beide Bestandteile der Gamma-Schwächung nehmen dann mit steigender Energie rasch ab, so daß die Paarerzeugung, die erst ab 1,02 MeV Gamma-Energie möglich ist, bei der oberen Grenze des für Kernreaktoren in Frage kommenden Gamma-Energie-Spektrums, also bei etwa 10 MeV, bereits bei weitem überwiegt. Entsprechende, ähnlich Kurvenbilder ergeben sich auch für die anderen schweren Elemente.

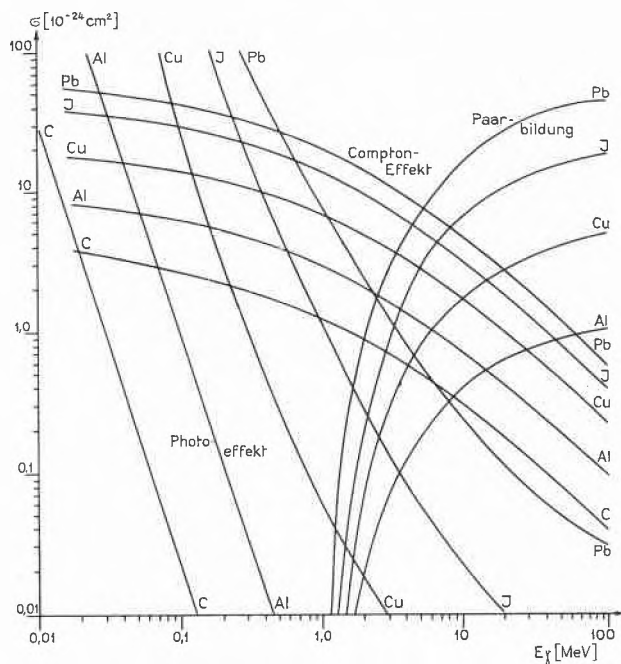


Abb. 3. Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für Photoabsorption, Compton-Streuung und Paarbildung von der Energie der Gamma-Strahlung für Materialien verschiedener Kernladungszahl

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für Photoabsorption, Compton-Streuung und Paarbildung von der Energie der Gamma-Strahlung für Materialien verschiedener Kernladungszahl. Die in diesem Diagramm gezeigten Kurvenscharen machen nun die Gesetzmäßigkeit bei der Gamma-Absorption deutlich und zeigen nochmals, daß der Absorptionswirkungsquerschnitt mit wachsender Kernladungszahl zunimmt.

Kunststoffe selbst besitzen wegen der niedrigen Kernladungszahlen der sie aufbauenden Elemente eine zwar nachweisbare, technisch jedoch uninteressant niedrige Absorption für Gamma-Strahlen. Um Schildmaterialien gegen Gamma-Strahlung auf Kunstharzbasis herzustellen, die technologisch interessant sind, müssen Füllstoffe ausgewählt werden, die eine möglichst hohe Kernladungszahl mit hoher Dichte vereinigen. Mit einer Kernladungszahl von 82 und einer Dichte von 11,3 bietet sich Blei als Schildmaterial gegen Röntgen- und Gamma-Strahlen an. Darum sind mit Bleipulver gefüllte Gummiprodukte, beispielsweise Schürzen und Handschuhe, seit langem bekannt.

In Abb. 4 sind die Meßergebnisse an mit Bleipulver gefüllten und mit Glasseidengewebe verstärkten Epoxidharzplatten dargestellt und mit Blei und Eisen verglichen. Als Gamma-Strahler wurden hier Cr^{51} mit einer Gamma-Energie von 324 KeV, Cs^{137} mit einer Gamma-Energie von 661 KeV und Co^{60} mit einer mittleren Gamma-Energie von 1,25 MeV benutzt. In der Bildlegende ist eine Aufschlüsselung der Zusammensetzung der beiden Proben gegeben. Bei der Probe 1 mit etwa 46 Volumenprozent Bleigehalt wird der Absorptionskoeffizient erwartungsgemäß etwa halb so groß gefunden wie bei reinem Blei. Entsprechend ist bei Probe 2 mit 19,5 Volumenprozent Blei die Absorption nur noch knapp ein Viertel derjenigen von Blei. Die Tatsache, daß die Probe 2 etwas mehr als einen Fünftel des Absorptionskoeffizienten von Blei hat, was dem effektiven Bleigehalt entsprechen würde, und daß der Kurvenzug der Probe 1 nicht parallel zu demjenigen des reinen Bleis verschoben ist, ist darauf zurückzuführen, daß die in den gefüllten und verstärkten Kunststoffen neben Blei enthaltenen Elemente ebenfalls an der Absorption teilnehmen.

Ferner ist in diesem Bild ein Vergleich mit der Gamma-Absorption des Eisens interessant. Trotz des höheren spezifischen Gewichtes ist die Absorption des Eisens derjenigen der Probe 1 nicht überlegen. Es ist zu erwarten – die Messungen konnten noch nicht durchgeführt werden –, daß bei Gamma-Energien über 3 bis 4 MeV die Kurven sich wieder schneiden werden und dort Kunstharzmaterialien entsprechend der Probe 1 eine bessere Absorptionswirkung zeigen als das spezifisch schwerere Eisen. Bemerkenswert ist auch, daß die Probe 2 mit einer Dichte von nur 3,2 bei Gamma-Energien unter 300 KeV offensichtlich genauso gut und besser zu absorbieren scheint als Eisen.

Die Festigkeitseigenschaften eines gefüllten Kunststoffes hängen von dem Volumen an inkorporiertem Füllstoff ab, nicht von dessen Gewichtsmenge. Pulver von

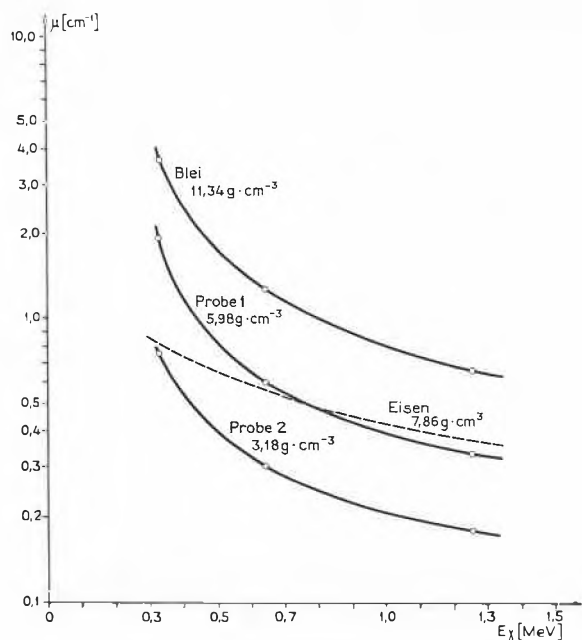


Abb. 4. Absorptionskoeffizienten bleigefüllter Kunstharze für γ -Strahlung

	Probe 1 Gewichts- prozent	Volumen- prozent	Probe 2 Gewichts- prozent	Volumen- prozent
Bleipulver	87,6	45,7	65,5	19,5
Epoxidharz	9,9	48,4	19,7	60,5
Glasseide	2,5	5,9	14,8	19,9

Metallen, die eine dem Blei ähnliche Ordnungszahl, jedoch ein höheres spezifisches Gewicht besitzen, sind deshalb für Schildzwecke als Kunstharzfüllstoffe geeigneter.

Tabelle 2 zeigt die dem Blei benachbarten Elemente, geordnet nach steigender Ordnungszahl, die spezifischen Gewichte und die ungefähren Kilopreise in DM. Die Platinmetalle, Quecksilber und die stark strahlenden Elemente zwischen Wismut und Uran kommen von vornherein nicht in Betracht. Beim Vergleich der spezifischen Gewichte fallen Wolfram und Uran auf. Tatsächlich sind abgereichertes Uran und Wolfram als Schildmaterialien gegen Gamma-Strahlen bereits vorgeschlagen bzw. angewendet worden. Bekannt ist, daß für die britische Atomenergiebehörde mit Wolfram ge-

füllter Gummi als elastisches Abschirmmaterial hergestellt worden ist, und zwar mit durchschnittlichen Dichten von bis zu 11 g/cm³. Ein solches Material dürfte trotz der niedrigeren Ordnungszahl des Wolframs einen dicht an Blei herankommenden Absorptionsquerschnitt haben. Abgereichertes Uran, d.h. praktisch reines U238 (mit einer Halbwertszeit von $4,5 \cdot 10^9$ Jahren und einer schwachen Gamma-Eigenstrahlung von 48 KeV, einer α -Strahlung von 4,19 MeV), mit der Ordnungszahl 92 und der Dichte 19 würde – mit 45 bis 55 Volumenprozent in Kunstharzen als Füllstoff enthalten – Schildmaterialien geben, die einen reinem Blei mindestens entsprechenden Absorptionswirkungsquerschnitt für Gamma-Strahlung besitzen.

Da Blei ein – technologisch gesehen – unsympathischer Werkstoff ist, der keine selbsttragenden Eigenschaften hat und deshalb bei Abschirmungen kräftiger und aufwendiger Stützkonstruktionen bedarf, ist es kein Wunder, wenn die Kerntechnik bei verschiedenen Anwendungsfällen auf zum Teil wesentlich teurere Werkstoffe ausweicht. Manche Verfahren und Verfahrensschritte werden erst durch solche neuen und – landläufig betrachtet – teuren Werkstoffe möglich, wie nachher bei thermischen Neutronen gezeigt wird.

Tabelle 3 zeigt eine Gegenüberstellung der wichtigsten technologischen Eigenschaften verschiedener Werkstoffe, verglichen mit dem schwach glasseidenverstärkten und mit Bleipulver gefüllten Epoxidharzmaterial der Probe 1, jenem Material, das etwa 50% der Halbwertsdicke von Blei besitzt, zumindest im Gamma-Energiebereich von 0,3 bis 1,5 MeV, wie oben in Abb. 4 gezeigt wurde. Daß solche Schildmaterialien mit einem Füllstoffgehalt von 40 bis 50 Volumenprozent – wobei dieser Füllstoff in bezug auf die Festigkeitseigenschaften keinesfalls als positiv angesehen werden kann –, daß solche Schildmaterialien trotzdem durchaus selbsttragende Funktionen ausüben können, zeigt ein Vergleich der Eigenschaften der Probe 1 mit denen für als Konstruktionswerkstoffe bekannten Hartgewebe.

Die beim Hartgewebe angegebenen Zahlen stellen Mindestwerte dar, die meist merklich überschritten werden, doch sind andererseits die Werte für das Schildmaterial auf Epoxidharzbasis an Kleinstäben ermittelt worden. Es ist bekannt, daß bei Verwendung der großen Normstäbe meist höhere Werte erhalten werden.

Tabelle 2. Metalle hoher Ordnungszahl

	Ordnungszahl	Spezifisches Gewicht	Ungefähre Preise in DM pro kg		
Wolfram	74	19,32	50,-	bis	70,-
Platinmetalle und Quecksilber	75 bis 80				
Thallium	81	11,84	80,-	bis	120,-
Blei	82	11,34	2,30	bis	3,10
Wismut	83	9,85	35,-	bis	45,-
Stark strahlende Elemente	84 bis 89 und 91				
Thorium	90	11,71	800,-	bis	1000,-
Abgereichertes Uran	92	18,95	< 50,-	bis	80,-

Tabelle 3. Gegenüberstellung der Festigkeitseigenschaften

Material	Wärmeformbeständigkeit in °C	Biegefestigkeit in kp · cm ⁻²	Zugfestigkeit in kp · cm ⁻²	Schlagzähigkeit in kp · cm · cm ⁻²
Probe 1	250 bis > 260 ¹	900–1100 ²	500–700 ³	27–33 ²
Reinblei	($F_p = 327$)	–	150	–
Hartblei (11% Sb)	($F_p \sim 295$)	–	562	–
Alu-Legierungen	–	700–1800	700–2500	40
Steatit	–	980	700	2,2
Gußeisen	–	3 000	1200	10–15
Polystyrol	70–80	900–1000	450–550	17–22
Acrylglas	100 ⁴	1 000	700	20
Hartgewebe	125	1 000	500	25
Celluloid	60	600	400–600	100–200
Polyamide	60–230 ⁴	270	430	–
Polyester mit 70% Glas	150	10 000	8400	156
desgleichen mit 35% Glas	150	2 000	1400–2000	45

¹ Nach MARTENS an Normkleinstab.² An Normkleinstab.³ An Schulterstab nach DIN.⁴ Nach VICAT.

Das Schildmaterial hält sogar, wenn man von der Hitzebeständigkeit absieht, einen Vergleich mit Aluminiumlegierungen aus. Blei ist selbst in thermischer Hinsicht unterlegen, da die bleigefüllten Epoxidharz-Formkörper kurzzeitig Temperaturen von 500 bis 1000 °C ausgesetzt werden können, ohne ihre Funktion als Schildmaterial zu verlieren.

Es hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, daß Pb_3O_4 als Füllstoff für Epoxidharze ungeeignet ist und deshalb, trotz seines gegenüber Blei wesentlich höheren Schmelzpunktes, als Füllstoff leider nicht in Frage kommt. Derzeit untersuchen wir andere Verbindungen mit hohem Bleigehalt und Schmelzpunkt.

Neutronen sind ungeladene Teilchen mit der Ruhemasse 1. Sie werden von Atomkernen eingefangen, wobei der angeregte Zwischenkern meist unter Photonenemission in einen stabileren Zustand übergeht. Bei der häufigsten dieser Einfangreaktionen, der (n, γ) -Reaktion, wird ein langsames oder thermisches Neutron von einem Kern absorbiert. Der dadurch entstehende angeregte Zwischenkern gibt seine Überschussenergie als Gamma-Strahl ab. Wichtig ist auch die (n, α) -Reaktion, bei der der Zwischenkern sich unter Abgabe eines α -Teilchens stabilisiert.

Die für den Neutroneneinfang in der Kerntechnik am meisten verwendeten Elemente sind Lithium, Bor, Cadmium und, trotz des hohen Preises, für Sonderfälle Gadolinium. Die genannten Elemente werden entweder als solche oder in Form ihrer Verbindungen direkt als Bleche oder als Zusatzstoffe zu Beton, Kunststoffen, Wasser usw. eingesetzt. Der Absorptionseffizienzwert für thermische Neutronen beträgt bei Gadolinium 46 617, bei Cadmium 2537, bei Bor 762, bei dem Borisotop B_{10} : 4017 und bei Lithium 70,4.

Unter den Genannten stehen bezüglich ihrer Anwendungshäufigkeit Bor und Cadmium an der Spitze. Beide sind, einschließlich ihrer Verbindungen, relativ preiswert und gut zugänglich. Cadmium besitzt den höheren Absorptionseffizienzwert, sendet jedoch gegen-

über Bor wesentlich energiereichere Gamma-Photonen als Sekundärstrahlung aus. Während Cadmium durch eine Einfang- γ -Strahlung von 3 bis 5 MeV gekennzeichnet ist, besitzt Bor eine solche von nur 0,48 MeV. Dort, wo die Gamma-Strahlung in Kauf genommen werden kann, wird man also auf Cadmium als neutronenabsorbierendes Mittel zurückgreifen, während man dort, wo es auf einen biologischen Schutz ankommt, Bor den Vorzug geben wird.

Als Füllstoff in Beton, Aluminium und Kunstharzen eignet sich vornehmlich Borcarbid, dessen Borgehalt 77 bis 79% beträgt. Der makroskopische Absorptionseffizienzwert ist $\Sigma a = 81 \cdot \text{cm}^{-1}$ gegenüber $\Sigma a = 96 \cdot \text{cm}^{-1}$ bei reinem Bor und $\Sigma a = 111 \cdot \text{cm}^{-1}$ bei Cadmium.

Der Neutroneneinfang bei Bor geschieht im wesentlichen über eine (n, α) -Reaktion. Überraschend ist, daß das bei dieser Reaktion entstehende Helium nahezu quantitativ in das Kristallgitter des Borcarbids eingebaut wird.

Es ist uns gelungen, Epoxidharzplatten mit einem Anteil von 62 bis 65 Gewichtsprozent Borcarbid und einer Glasseidengewebematte pro mm Plattenstärke und mit den gleichen Festigkeitseigenschaften herzustellen, wie sie die oben erwähnten Platten mit Bleipulverfüllung haben.

Das Raumgewicht der mit Blei gefüllten Preßstücke liegt bei $5,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, das der mit B_4C -Füllung bei 1,92. Die Wärmeleitfähigkeit der erstgenannten beträgt

$$0,998 \text{ bis } 1,072 \frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{grd}},$$

die der mit B_4C hergestellten Formkörper

$$0,851 \text{ bis } 0,899 \frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{grd}}.$$

Ähnliche Produkte sind aus der Literatur und der Praxis bereits bekanntgeworden. Die Herstellung und auch die Wiederaufbereitung von Brennstoffen wird zum Teil über die gemischten Uran- und Plutoniumnitrate ausgeführt. In zahlreichen engen und dicht beieinanderstehenden Behältern werden die salpetersauren Lösun-

gen der Nitrate gelagert und behandelt. Eine solche Anordnung stellt bei ausreichendem Füllungsgrad der Behälter quasi eine Atombombe dar, weil die kritische Masse überschritten wird. Aus diesem Grunde sind in Großbritannien die Behälter zunächst mit Polyäthylenblöcken umkleidet, um die Neutronen auf thermische Energie abzubremesen. Das Absorbieren der so verlangsamten Neutronen könnte hier mit Cadmiumblech vorgenommen werden, da die harte Gamma-Sekundärstrahlung nicht stört. Cadmiumblech ist jedoch ungeeignet, da bei einem Leck die Salpetersäure das Blech zerfressen und die Anlage kritisch würde. Aus diesem Grunde wurde Epoxidharz mit Cadmiumoxid gefüllt. Versuche ergaben hier, daß mit Cadmiumoxid gefülltes Harz bessere mechanische Festigkeitseigenschaften aufweist als ein mit Cadmumpulver gefülltes System. Nach Angaben der britischen Atomenergiebehörde enthalten die Epoxidgießharze 1 g Cd pro cm^3 . Die Biegefestigkeit der Platten liegt bei $880 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$, die Wärmestandfestigkeit bei $123,5^\circ\text{C}$. Der Wert für die Schlagzähigkeit nach Izod ist mit $0,86 \text{ kp} \cdot \text{m}$ angegeben.

Weitere Angaben der britischen Atomenergiebehörde betreffen mit Bor 10 gefüllten Gummi für Dichtungen, flexible Verbindungsstücke, Fugenabdichtungen usw. Der Borgehalt von 1,2 g pulverisiertem, metallischem Bor pro cm^3 der Gummimischung liegt ziemlich hoch und entspricht einem makroskopischen Absorptionswirkungsquerschnitt für thermische Neutronen von etwa 40 bis $45 \Sigma \text{ a} [\text{cm}^{-1}]$.

Eine interessante Patentanmeldung der The Goodyear Tire and Rubber Company beansprucht ein kalt härten-des Gießharz auf der Basis von Butadien-Methacrylsäure-Mischpolymerisaten oder Asphaltstoffen oder bekannten anderen Gießharzen, die mit Polyäthylen- oder Polypropylenkugeln hoher Schüttdichte als Füllstoff versehen sind. Diese Anmeldung bezweckt die Herstellung fugenloser Reaktorabschirmungen, zumeist biologischer Schilde, zur Abbremsung schneller Reaktor-neutronen auf thermische Energie. Bislang bestehen solche Schilde aus Polyäthylen- oder Polypropylenblöcken von etwa $600 \times 600 \times 300 \text{ mm}$ Kantenlänge. Diese Blöcke werden mehrschichtig in Verbundbauweise auf- und hintereinandergesetzt, untereinander mit Aluminiumnägeln verbunden, und die Wände werden beidseitig mit Stahl abgedeckt und gestützt.

In der Literatur wird Polyäthylen bisher als ein strahlenbeständiger Kunststoff angegeben, dessen mechanische Eigenschaften sich in einem weiten Bereich durch Bestrahlung sogar wünschenswert verbessern. Neuere Untersuchungen, die sich zwangsläufig über mehrere Jahre erstreckten und die bei den Farbwerken Hoechst AG durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß Polyäthylen im Langzeitversuch, d.h. also unter Bedingungen der Praxis, nur einen Fünftel bis einen Zehntel der Strahlendosis verträgt, die als Schadendosis im Kurzzeitversuch angegeben wurde. Im Langzeitversuch haben sich Aromaten enthaltende Kunststoffe am besten bewährt, wobei dann keine oder nur unbedeutende Unterschiede zwi-

schen Kurz- und Langzeit-Schadendosis festzustellen waren.

Ein kurzes Wort zu den Kunststoffen selbst sei mir noch gestattet. Die Einwirkung ionisierender Strahlung auf makromolekulare Stoffe stellt den Chemiker vor völlig neue Probleme. Eine Unzahl von Veröffentlichungen befaßt sich bereits mit der Strahlenbeständigkeit bzw. -schädigung von Kunststoffen. Dabei ist es nicht ausgeblieben, daß häufig Widersprüche festzustellen sind. Meist beruhen diese Widersprüche auf Unkenntnis über die Natur der untersuchten Kunststoffe. Wenn ein Autor Epoxidharze als strahlenbeständig beschreibt, ein zweiter Autor findet Äthoxylharze jedoch als weniger strahlenbeständig, so muß man solche Beurteilungen auf mangelhaftes Teamwork zurückführen. Bei der Vieltätigkeit der verschiedenen Kunstharztypen muß bei solchen Angaben der spezielle chemische Aufbau der Harze bekanntgegeben und in Betracht gezogen werden. Die Fehlschlüsse, die durch Kurzzeitbestrahlung mit sehr hohen Strahlendosen entstehen können, habe ich vorhin am Beispiel des Polyäthylens bereits erwähnt.

Interessant ist nun, daß die von anderen Einsatzgebieten her als besonders beständig bekannten Kunststoffe häufig gegenüber ionisierender Strahlung besonders empfindlich sind, beispielsweise Polytetrafluoräthylen, Silicone und andere. Als allgemeine Richtlinien für eine verbesserte Strahlenbeständigkeit können folgende angesehen werden:

1. möglichst viele aromatische Ringe,
2. diese sollten sich in der Seitenkette befinden,
3. keine quartären Kohlenstoffatome,
4. keine Halogene,
5. keine aliphatischen Äthergruppen,
6. keine aliphatischen Estergruppen,
7. keine aliphatischen Doppelbindungen,
8. keine Polythiogruppen,
9. keine cellulosehaltigen Füllstoffe, während
10. anorganische Füllstoffe die Strahlenbeständigkeit verbessern.

Selbstverständlich dürfen die für die Kerntechnik vorgesehenen Kunststoffe auch keine Spuren von Katalysatoren enthalten, die zu harter und langdauernder Aktivierungsstrahlung Anlaß geben. Hierzu gehören u. a. Mangan, Kobalt, Kalium und Zink.

Die Verwendung der Kunststoffe in der Kerntechnik allgemein ist außerordentlich mannigfaltig. Für die in diesem Vortrag erwähnten gefüllten Kunststoffe als Schildmaterialien, strahlenabsorbierende Dichtungen usw. ist verständlicherweise der Markt heute noch relativ klein und der Absatz diskontinuierlich. Trotzdem werden die hohen Kosten für Einzelfertigungen, besondere Füllstoffe und Kunstharze einschließlich der erforderlichen Entwicklungsarbeiten in Kauf genommen, weil sich, wie am Beispiel der Brennstoffaufbereitungsanlage gezeigt wurde, bestimmte Verfahren oder Geräte nur mit Hilfe solcher Kunstharzsysteme verwirklichen lassen.

Effekte und Echtheiten von optischen Aufhellern in Kunststoffen *

Von J. LANTER und G. ANDERS

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Optische Aufheller sind in der Textilveredlungsindustrie, in der Waschmittelindustrie und in der Papierindustrie zu einem festen Begriff geworden. Obwohl mehrfach Stimmen gegen die Verwendung optischer Aufheller laut wurden, sind die Weißtöner nicht mehr aus diesen Industrien wegzudenken. Der Grund dafür liegt nicht so sehr in der technischen Qualität der früheren Aufheller, sondern vielmehr im neuartigen, unbekannten Effekt, der sich damit erzielen läßt.

In den letzten Jahren hat nun eine stürmische Entwicklung neuer optischer Aufheller eingesetzt, welche bedeutend bessere Eigenschaften und Echtheiten aufweisen und damit neue Applikationsgebiete erschlossen haben. Von besonderem Interesse ist der Einsatz für Synthesefasern und Kunststoffe.

Jedes ungefärbte Material – Natur- oder Kunststoff – weist normalerweise einen mehr oder weniger deutlich sichtbaren Gelbstich auf. Zudem wird dieser Gelbstich im Verlaufe der Zeit durch Alterserscheinungen immer ausgeprägter. Es bestand deshalb schon sehr früh eine Notwendigkeit, das Aussehen ungefärbter oder weißer

Materialien zu verbessern. Chemische Bleichmittel und Bläufarbstoffe sind altbekannte Hilfsstoffe. Ihre Wirkung ist jedoch im Vergleich zu optischen Aufhellern nur gering.

Abb. 1 zeigt die Remissionskurve einer handelsüblichen Polyesterfaser im Bereich von 320 bis 600 $m\mu$ (Kurve 1). Die Remissionswerte erreichen im langwelligen Bereich im Maximum 92% (bezogen auf Bariumsulfat) und fallen mit abnehmender Wellenlänge stark ab. Das Defizit im Blaubereich ist deutlich sichtbar. Im UV-Bereich, unter 400 $m\mu$ (schraffierte Fläche) nimmt die Remission weiterhin sehr stark ab. Gerade dieser Kurvenanteil ist für die Wirkung von optischen Aufhellern aber von ausschlaggebender Bedeutung. Setzt man derselben Faser eine geringe Konzentration eines optischen Aufhellers zu (Kurve 2), wird nahezu sämtliches UV-Licht absorbiert und in bekannter Weise in Fluoreszenzlicht transformiert. Im sichtbaren Bereich entsteht ein ganz neuer Kurvenzug mit einem ausgeprägten Maximum im Blaubereich. Diese kombinierte Kurve, welche die Remission mit überlagerter Fluoreszenz ($R+F$) wiedergibt, wird im folgenden als Fluoreszenz/Remissions-Kurve bezeichnet. Derartige Messungen lassen sich selbstverständlich nur mit Spektralphotometern durchführen, bei denen die Probe mit einer

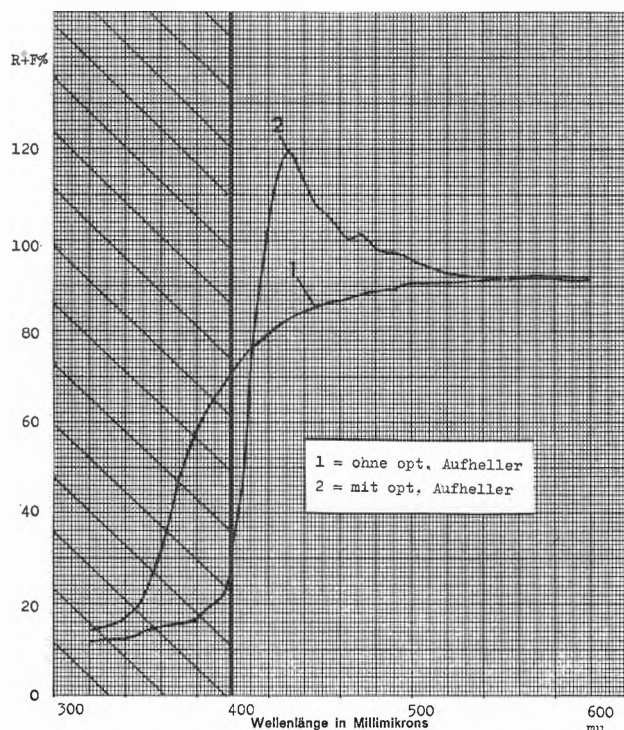


Abb. 1. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von Polyesterfasern

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

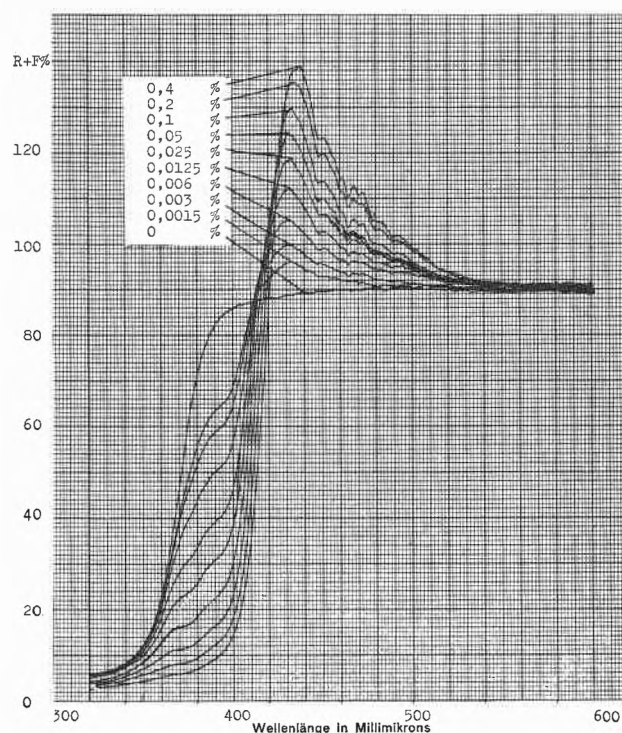


Abb. 2. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von Weich-PVC (2% Anatas) mit verschiedenen Konzentrationen an optischem Aufheller

tageslichtähnlichen Lichtquelle, z.B. Xenonlampe, angestrahlt und das remittierte Licht spektral zerlegt wird. Soweit registrierende Geräte diese Möglichkeit nicht zulassen, können sie mit relativ einfachen Mitteln umgebaut werden.

Je nach Einsatzkonzentration des optischen Aufhellers variieren die Effekte in weiten Grenzen (Abb.2). In mattiertem Weich-PVC (2% Anatas) bringen bereits 0,0015% Aufheller eine sichtbare Verbesserung des Weißeffektes. In transparenten Materialien genügen vielfach schon 0,0005 bis 0,005% Aufheller bzw. 5 bis 50 p.p.m. zur Kompensation des natürlichen Gelbstiches. Da die geringe Konzentration an optischem Aufheller nur einen Teil des vorhandenen UV-Lichtes absorbiert, kann durch Erhöhen der Aufhellermenge mehr und mehr UV-Licht in sichtbares Fluoreszenzlicht transformiert werden. Dabei ist die Zunahme der Fluoreszenz bzw. des Weißeffektes annähernd proportional dem Logarithmus der Aufhellerkonzentration. Eine Verdopplung der Aufhellerkonzentration bringt deshalb nicht eine Verdopplung des Weißeffektes, sondern nur eine Verbesserung um einen bestimmten Betrag. Das Maximum des Effektes wird erreicht, wenn durch den vorhandenen Aufheller sämtliches UV-Licht absorbiert wird (in Abb.2 bei etwa 0,4%) oder wenn die steile Flanke der Fluoreszenz/Remissions-Kurve zu stark in den sichtbaren Be-

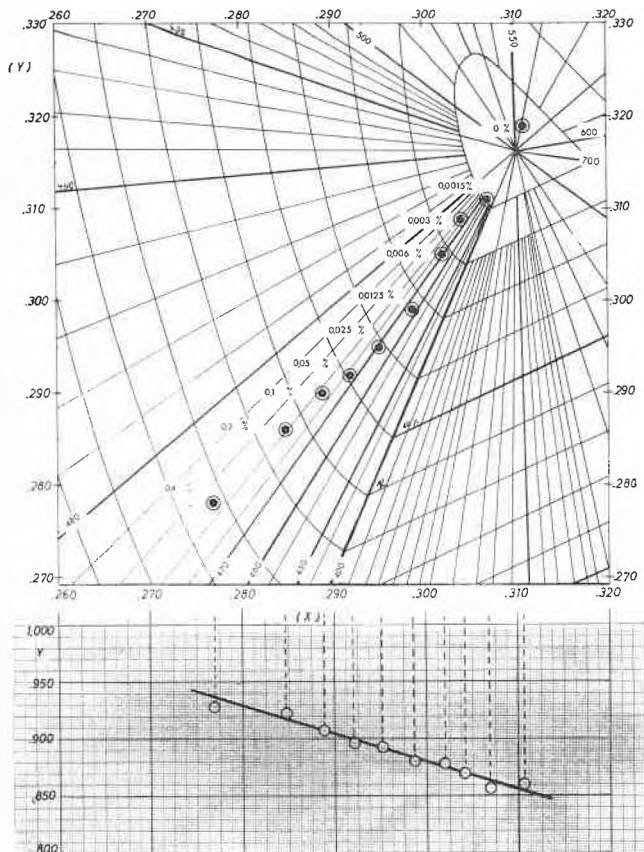


Abb. 3. Farbort für aufgehellte Weich-PVC-Folien (2% Anatas) mit verschiedenen Konzentrationen an optischem Aufheller

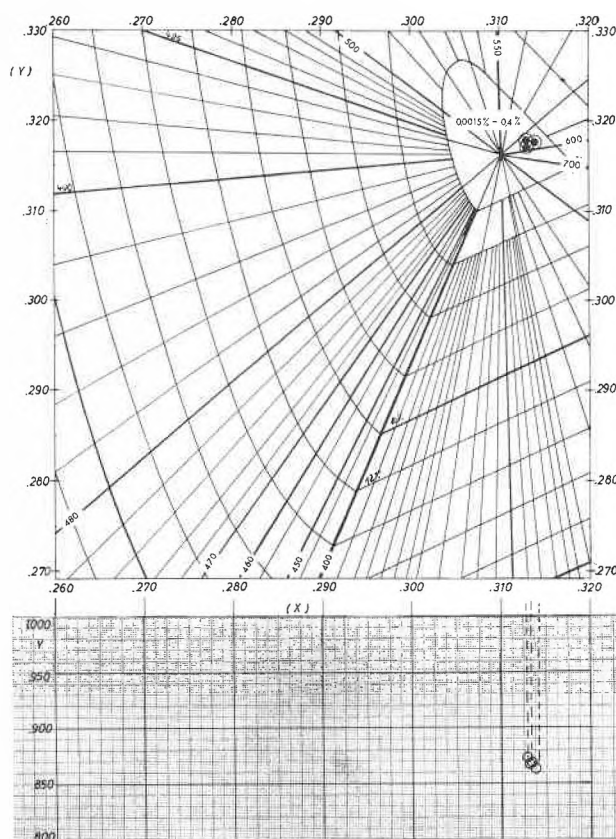


Abb. 4. Wie Abb. 3, Beleuchtung mit Glühlampe

reich verschoben ist und damit die eigene Fluoreszenz löscht.

Derartige Fluoreszenzkurven geben in verschiedener Hinsicht eine sehr detaillierte Auskunft – im besonderen sei darauf hingewiesen, daß für alle wirksamen Aufheller das Maximum der Fluoreszenz/Remissions-Kurve ungefähr im Bereich zwischen 420 und 440 m μ liegt –, sind aber für eine vergleichende Beurteilung der Weißeffekte nur bedingt brauchbar. Sehr übersichtliche Resultate liefert hingegen die Darstellung in der CIE-Farbtabelle, wobei zusätzlich die Werte für die Helligkeit (Y) angeführt sind. Derartige Messungen lassen sich sowohl mit einem Spektralphotometer als auch mit einem Filterphotometer durchführen, sofern eine tageslichtähnliche Lichtquelle verwendet werden kann.

Abb. 3 gibt dieselbe Konzentrationsstufe eines optischen Aufhellers in Weich-PVC wieder wie Abb. 2. Der Farbort des nichtaufgehellten Musters liegt nahe des Unbuntpunktes. Mit zunehmender Aufhellerkonzentration wird die blaue Nuance ausgeprägter, die Sättigung nimmt ungefähr auf der farbtongleichen Wellenlänge von 470 m μ dauernd zu, und gleichzeitig steigt die Helligkeit an.

Für die Wirksamkeit eines optischen Aufhellers ist eine UV-haltige Lichtquelle unbedingte Voraussetzung. Je nach UV-Anteil kann der Weißeffekt sehr stark variieren. Als Extremfall ist in Abb. 4 dieselbe Weißstufe wie in Abb. 3 festgehalten, jedoch anstelle der Xenonlampe

mit einer normalen Glühlampe belichtet. Sämtliche Muster der Konzentrationsstufe fallen praktisch in einem Farbort zusammen. Dieses Resultat ist aus dem Vorhergesagten zu erwarten. Praktisch wird diese Verschiebung des Farbortes wesentlich gemildert, da bei dem gelben Licht der Glühlampe Unterschiede im Weißton ohnehin nur sehr schwer wahrnehmbar sind und anderseits mehr und mehr Fluoreszenzröhren, speziell in Fabrikations- und Verkaufslökalen, Verwendung finden, welche einen ausgeprägten UV-Anteil aufweisen.

Aufhelleffekte sind nicht durch den Aufheller gegeben, sondern kommen durch eine Wechselwirkung von Aufheller und Substrat zustande.

Abb. 5 zeigt Fluoreszenz/Remissions-Kurven desselben Aufhellers in Polyäthylen (Kurve 2) und Polypropylen (Kurve 4). In diesem Fall kann aufgrund der Analogie der Kurven ausgesagt werden, daß die Aufhelleffekte in Polyäthylen wesentlich besser sind als in Polypropylen. Die Ursache ist leicht ersichtlich in der unterschiedlichen Remission der nichtaufgehellten Substrate (Kurve 1 bzw. 3). Die Remissionskurven der aufgehellten Substrate ohne überlagerte Fluoreszenz lassen sich übrigens durch Vorschalten eines geeigneten UV-Filters ohne Schwierigkeiten messen und sind identisch mit den Remissionskurven von nichtaufgehelltem Material.

Ein anderes Beispiel liefert Abb. 6. Hier sind die Remissionskurven im sichtbaren Bereich für Hart-PVC (Kurve 1) und Acetylcellulose (Kurve 3) praktisch gleich, dagegen ist die Remission im UV-Bereich für Hart-PVC wesentlich kleiner. Dies bewirkt, daß durch den optischen Aufheller (Kurve 2) nur relativ wenig zu-

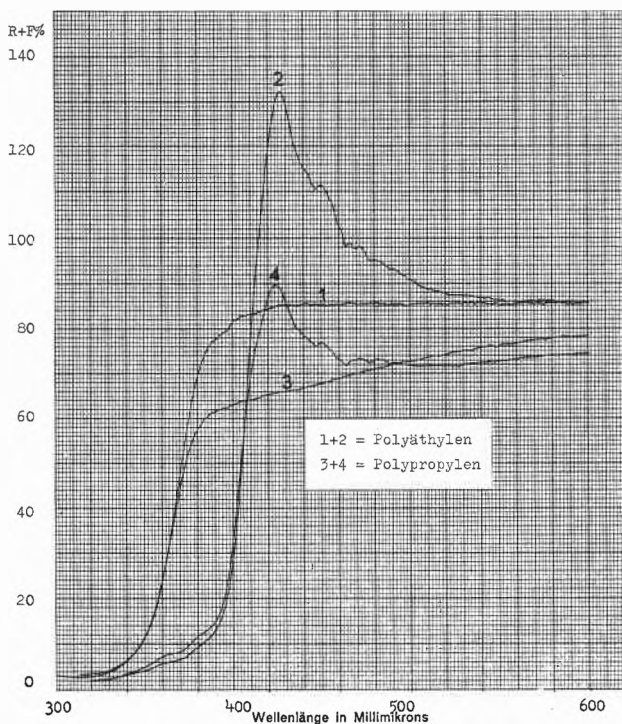


Abb. 5. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von aufgehelltem Polyäthylen und Polypropylen

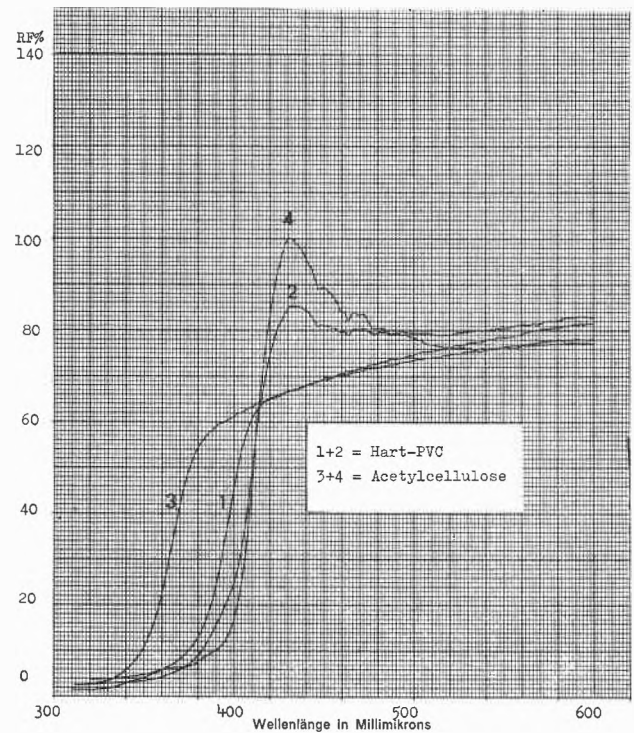


Abb. 6. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von aufgehelltem Hart-PVC und Acetylcellulose

sätzliches UV-Licht absorbiert und in Fluoreszenzlicht transformiert werden kann, während in Acetylcellulose die gleiche Menge des Aufhellers zufolge erhöhter UV-Absorption eine höhere Fluoreszenz (Kurve 4) und damit bessere Weißeffekte ergibt.

Abb. 7 zeigt die Verhältnisse in der Farbtafel. Vorerst fällt auf, daß die geprüften Qualitäten von Polypropylen, Acetylcellulose und Hart-PVC deutlich gelbstichiger sind als Polyäthylen. Obwohl der Farbort für die drei ersten genannten Substrate praktisch zusammenfällt, liegen die

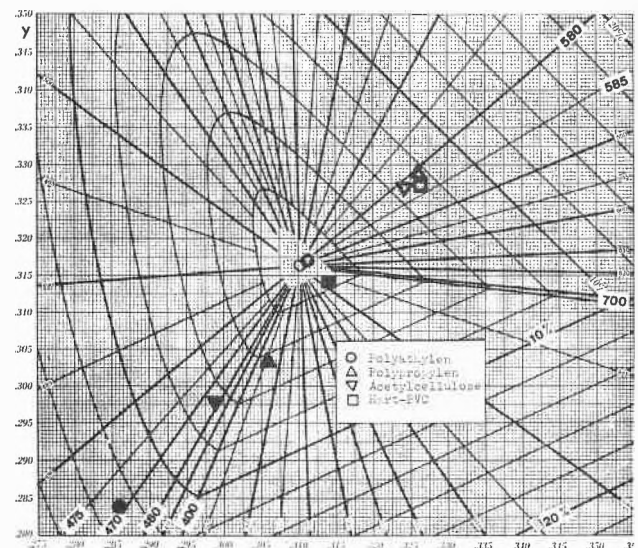


Abb. 7. Farbort für verschiedene Substrate bei gleicher Aufhellerkonzentration

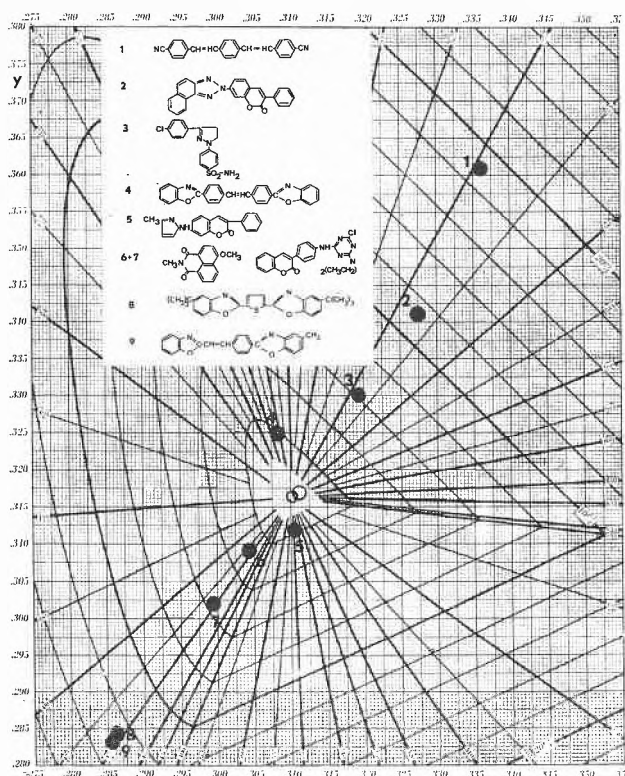


Abb. 8. Farbtone für verschiedene Aufheller in Polyäthylen

Farbtöne der vergleichbar aufgehellten Muster weit auseinander. Der Ursache hierfür kann aus der Farbtabelle nicht mehr ersehen werden, sondern nur aus den Fluoreszenz/Remissions-Kurven (vgl. Abb. 6).

In diesem Zusammenhang muß beigefügt werden, daß die Verteilung bzw. die Löslichkeit des optischen Aufhellers einen sehr großen Einfluß auf den Weißeffekt ausübt. Schlechte Verteilung kann üblicherweise nicht nur an der unerwartet niederen Fluoreszenz, sondern meistens auch an der geringeren Absorption im UV-Bereich erkannt werden. In Extremfällen zeigen sich starke Änderungen im Verlauf der gesamten Fluoreszenz/Remissions-Kurve mit ausgeprägter Verschiebung des Fluoreszenzmaximums nach langen Wellenlängen.

Die unterschiedliche Löslichkeit muß auch als Ursache angesehen werden, weshalb an und für sich stark fluo-

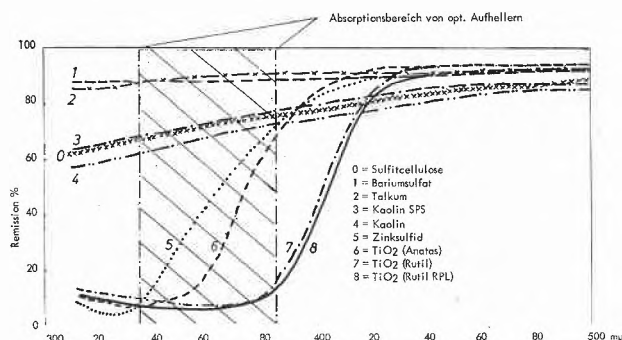


Abb. 9. Remission von Weißpigmenten in Pulverform

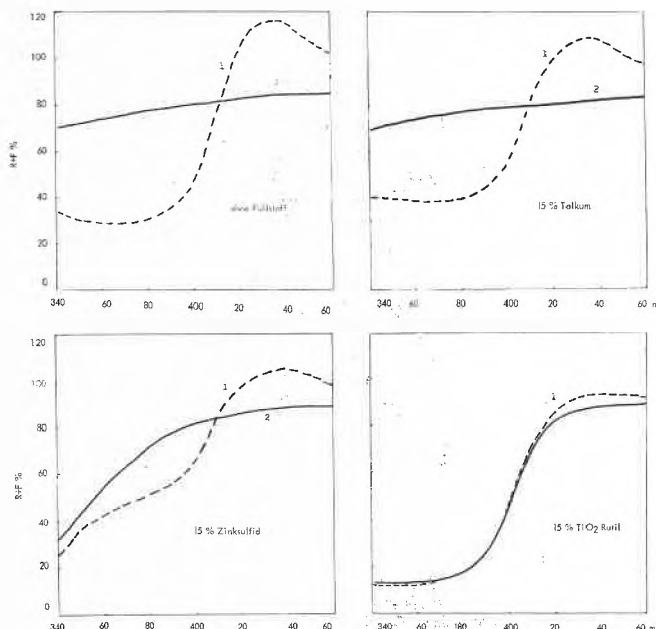


Abb. 10. Fluoreszenz/Remissions-Kurven verschieden gefüllter aufgehellter Papiere

reszierende Substanzen je nach Substrat gute bis ungenügende Aufhelleffekte bewirken. Als Beispiel sind in Abb. 8 verschiedene handelsübliche Aufheller (0,05%) in Polyäthylen eingearbeitet und ihre Farbtöne bestimmt worden. Die Skala reicht von starker bis deutlicher Verfärbung (Nr. 1 bis 4) über schwache Aufhelleffekte (Nr. 5 bis 7) zu sehr brillanten Weißtönen (Nr. 8, 9).

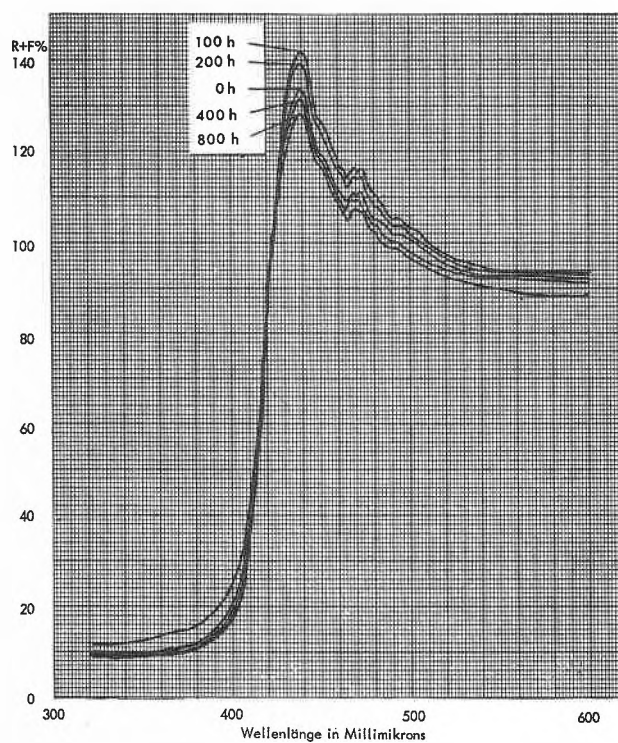


Abb. 11. Fluoreszenz/Remissions-Kurven aufgehellter Polyesterfasern nach verschiedener Belichtungszeit am Xenotest

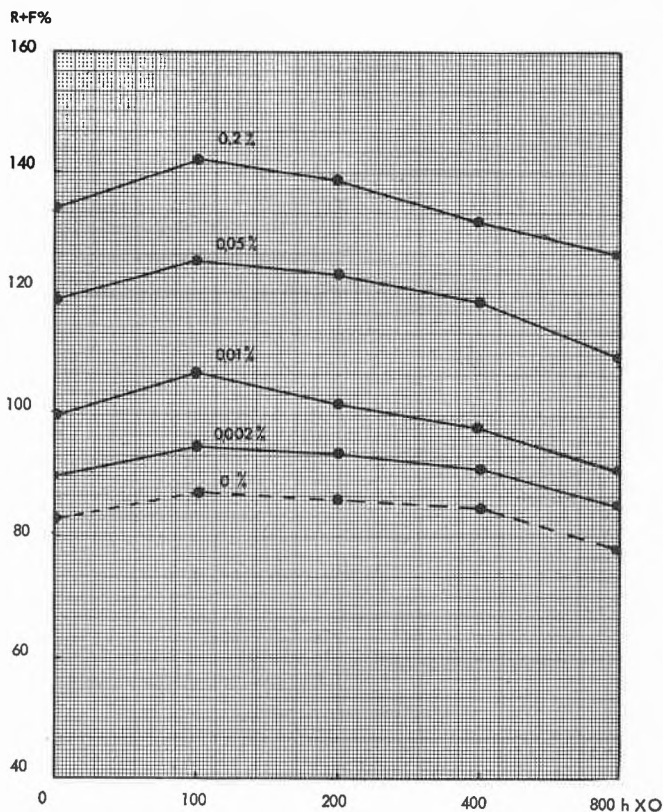


Abb. 12. Änderung der Fluoreszenz/Remission (Maximum) aufgehellter Polyesterfasern in Funktion der Belichtungszeit

In geeigneten Substraten sind alle Produkte sehr gute Aufheller.

Neben Substrat und Löslichkeit beeinflussen auch Zusatzstoffe, wie Weißpigmente, Füllstoffe, Absorber usw., den Aufhelleffekt zum Teil sehr stark. Durch UV-Absorber kann in ungünstigen Fällen der Weißeffekt nahezu vollständig unterdrückt werden. Ein illustratives Beispiel liefern auch Weißpigmente in Papieren, da sehr hohe Konzentrationen zum Einsatz kommen.

In Abb. 9 sind die Remissionskurven der reinen Pigmente festgehalten. Bariumsulfat und Talkum absorbieren im Absorptionsbereich von optischen Aufhellern praktisch nicht. Für Kaolin ist die Remissionskurve ähnlich wie für die reine Sulfitcellulose. Zinksulfid und Anatas absorbieren im UV-Bereich stark und Rutil sehr stark. Entsprechend zeigen auch die Remissionskurven gefüllter Papiere eine stark unterschiedliche Absorption im UV-Bereich (Abb. 10), und die Fluoreszenz/Remissions-Kurven ergeben das erwartete Bild. Bei 15% Rutil ist die zusätzliche Absorption des optischen Aufhellers und die entsprechende Fluoreszenz kaum mehr feststellbar.

Für den Einsatz in Kunststoffen kommt der Lichtechtheit der optischen Aufheller eine besondere Bedeutung zu. Beste Werte sind bisher in Polyesterfasern (Polyäthylenglykolteterephthalat) erreichbar mit Note 7 bis 8 nach dem Blaumaßstab. Aber auch auf andern

Substraten lassen sich heute für verschiedenste Ansprüche genügend lichtechte Aufhellungen erzielen.

Abb. 11 zeigt Fluoreszenzkurven aufgehellter Polyesterfasern nach verschiedener Belichtungsdauer im Xenotest. Auffallenderweise steigt nach kurzer Belichtungszeit der Aufhelleffekt an, da der natürliche Gelbstich der Faser durch die Belichtung teilweise ausgebleicht wird. Erst nach 400 bis 800 Stunden Belichtung sinkt das Maximum leicht unter den Ausgangswert. Betrachtet man das Maximum der Fluoreszenzremission als repräsentativen Wert, so ergibt sich für verschiedene Konzentrationen an optischem Aufheller der folgende Verlauf in Funktion der Belichtungszeit: Abb. 12. Unter Berücksichtigung der Änderung der nichtaufgehellten Faser weist der Aufheller auf diesem Substrat tatsächlich eine sehr gute Lichtechtheit auf. Eine ähnliche Information liefert die Farbtafel Abb. 13, in welcher nur mehr die unbelichteten, 100 und 800 Stunden belichteten Muster aufgeführt sind. Nach 800 Stunden Belichtung liegt der Farbtort praktisch noch sehr nahe beim unbelichteten Muster. Auffallend ist der durchwegs starke Abfall der Helligkeit, was jedoch auf die ganz leichte Verschmutzung der Proben während der sehr langen Belichtungszeit zurückgeführt werden muß.

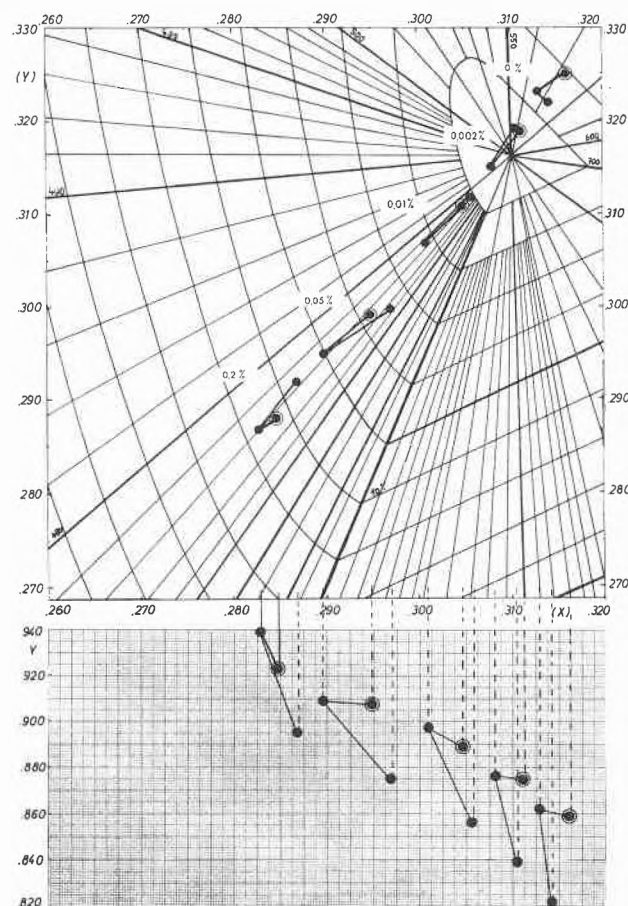


Abb. 13. Farbort belichteter, aufgehellter Polyesterfasern, (●—●—● 0 - 100 - 800 Stunden Xenotest)

Bei der Weiterverarbeitung von Kunststoff-Folien kann die Migrationsechtheit der Aufheller besonders zur Sprache kommen. Wie Abb. 14 zeigt, sind die Verhältnisse unter Standardprüfbedingungen je nach Substrat und Temperatur stark unterschiedlich.

Von ganz besonderer Bedeutung ist in der Lebensmittelverpackungsindustrie die Elutionsechtheit. Versuche (Tabelle 1) nach Empfehlungen von Food and Drug bzw. der British Plastic Federation zeigen, daß aus den verschiedenen Kunststoffen durch Wasser und wässrige Lösungen keine meßbaren Mengen an optischen Aufhellern herausgelöst werden, während durch Alkohol/Wasser-Gemische und ölige Substanzen Spuren von Aufhellern in den verpackten Inhalt übergehen können.

Der Einsatz von optischen Aufhellern in Kunststoffen steht am Anfang einer Entwicklung. Viele Anforderun-

gen lassen sich heute schon erfüllen. Andere Probleme werden durch die Schaffung neuer Produkte gelöst werden.

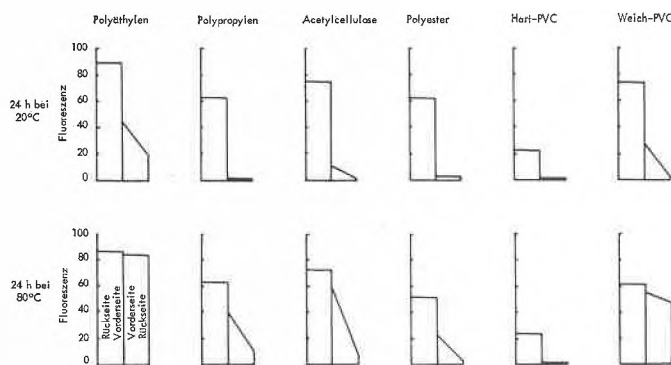


Abb. 14. Migrationsteste optisch aufgehellter Substrate

Tabelle 1. Elutionsteste an aufgehellten Substraten

Milligramm eluierter Aufheller pro 600 cm² Kunststoff (= 1 Liter Inhalt)

Qualität Verarbeitungstemperatur °C	Polystyrol GP 180°		Polystyrol schlagfest TG 180–190°		Polyäthylen HD 190–200°		Polyäthylen LD 180°	Polypropylen KM 61 210–220°
Aufheller p.p.m.	5	200	5	200	5	200	200	200
Testlösungen								
1. Destilliertes Wasser	0	0	0	0	0	0	0	0
2. Wasser (Zitronensäure)	0	0	0	0	0	0	0	0
3. Wasser Na-Carbonat	0	0	0	0	0	0	0	0
4. Wasser/Äthanol	0	0	0	0	0	0,19	0,15	0,38
5. Olivenöl + 2% Ölsäure	0	0	0	0	0	2,4	4,0	1,3

Über das Verhalten von Kupferverbindungen in Polyamid 6*

Von A. KRIEGER-AMREIN

Société de la Viscose Suisse, Forschungsabteilung, Emmenbrücke

Die bescheidene Licht- und Wärmebeständigkeit von Fasern aus Polycaprolactam oder Polyhexamethylenadipamid kann befriedigend verbessert werden, wenn – schon während der Herstellung des Polyamids – geeignete Stabilisatorsysteme zugesetzt werden. Vielfältige Kombinationen von Kupferverbindungen bilden die vielleicht bekannteste Gruppe derartiger Schutzmittel¹.

In kontinuierlichen Polymerisationsanlagen können solche Zusätze z.B. über diskontinuierlich hergestellte Konzentratschnitzel (Master Batches) dem Hauptstrom von reinem Polyamid zugeführt werden. Die durch den Stabilisator verursachten Eigenschaftsänderungen des Polyamids zeigen sich natürlich sehr ausgeprägt bei solchen Konzentratschnitzeln.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ Folgende Patente über wärmeschützende Kupferkombinationen in Polyamiden sind veröffentlicht: DB 883644 (1943) Bobingen; Belg. 481846 (1948) Rhodia; Brit. 689629 (1950) ICI; Brit. 719489 (1951) Rhodia; US 2705227 (1951) DuPont; US 2790734 (1954) SHERWIN WILLIAMS; Schweiz. 364116 (1957) Inventa; F 1211032 (1958) Rhodia; Brit. 864701 (1958) ICI; DB 1063378 (1958) VGF; DB 1101757 (1959) VGF; Brit. 908647 (1960) ICI; Brit. 913782 (1960) BNS; Brit. 922706 (1960) ICI; Belg. 604932 (1961)

Allied; DB 1142697 (1961) BASF; F 1303232 (1961) AKU; F 1337938 (1961) ZIMMER; Brit. 924629 (1961) BNS; Brit. 925242 (1961) BNS; DB 1152816 (1962) BASF; Belg. 622698 (1962) VGF; Belg. 625367 (1962) DuPont; Belg. 632938 (1962) DuPont; Belg. 635966 (1962) ICI; Belg. 649624 (1963) DuPont; Belg. 653448 (1963) Bayer; Belg. 638574 (1962) ICI; Belg. 637989 (1962) DuPont; USSR 138025 (1959): Chem. Abstr. 56 (1962) 4959; USSR 139436 (1960): Chem. Abstr. 56 (1962) 6178; Jap. 4009 (1961): Chem. Abstr. 55 (1961) 25283; Jap. 23809 (1961); Jap. 10097 (1962): Chem. Abstr. 59 (1963) 4122; Jap. 24725 (1963): Chem. Abstr. 60 (1964) 5693; Jap. 26571 (1963): Chem. Abstr. 60 (1964) 6977.

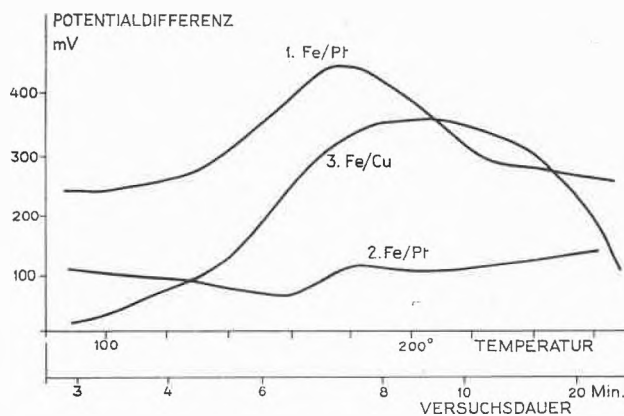


Abb. 1. Potentialdifferenzen in Caprolactamschmelzen. Laufende Messungen während des Aufheizens bei Polymerisationsbeginn: 1. 480 p.p.m. Cu/2000 p.p.m. J (CuJ/KJ), 2. und 3. reines Lactam

Mißt man in einem Ansatz zur Herstellung von Polyamid-6-Konzentratschnitzeln laufend die *Potentialdifferenzen*, die zwischen verschiedenen Metallen auftreten, so mißt man Beträge bis zu 0,5 V, die sich in der Regel im Lauf der Polymerisation wieder abbauen. Abb. 1 zeigt an drei Beispielen, wie diese Größe während des Aufheizens der Charge vom vorhandenen Elektrolyten, von der Temperatur, der Versuchsdauer und vom Elektrodenmaterial abhängen kann.

Nach BUSCHIN² beträgt bei 260° die spezifische *Leitfähigkeit* von zusatzfreier Polyamid-6-Schmelze $10^{-5,6}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Eigene Messungen bestätigten diese Angabe und zeigten – nach Abb. 2 –, daß die Leitfähigkeit bei 260° in Schmelzen mit Beispielen möglicher Stabilisatorkonzentrationen auf 10^{-3} $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ansteigt, womit sie der Leitfähigkeit wäßriger Salzlösungen gleicher Elektrolytkonzentration bei 20° entspricht.

Der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit steigt in der Regel linear mit der Temperatur der Lactamschmelze. Einzig im Fall von zugesetztem Jodoform stellt man ein rascheres Ansteigen fest, was auf ionenbildende Zersetzungsreaktionen hinweist.

Diesen Eigenschaften entsprechend lassen sich bei 260° sogar in wasserfreien Lactam- und Polyamid-6-Schmelzen *Elektrolysen* durchführen. Abb. 3 zeigt die bei einer Klemmenspannung von 4 V gemessenen Ströme.

Einerseits ließ sich aus einer Polyamid-6-Schmelze, welche ein Kupfersalz enthielt, das Kupfer an Stahlkathoden abscheiden. Andererseits konnte in einer kupferfreien Schmelze in Gegenwart von Kaliumjodid eine Kupferanode aufgelöst und das Kupfer auf der Stahlkathode abgeschieden werden. Deutliche Verkupferung ist (bei einem Elektrodenabstand von 5 cm, einer Klemmenspannung von 4 V und einer Elektrodenfläche von 6×3 cm) schon nach einer Stunde feststellbar.

Ohne daß also *chemische Zersetzungen* des Kupferstabilisators Vorbedingung sind, können aus einer kupferhaltigen Polyamidschmelze *Metallflitter* ausgeschieden werden.

² V.V.BUSCHIN u.a., *Doklady Akad. Nauk USSR* 143 (1962) 894; *Kolloid-Z.* 185 (1962) 182.

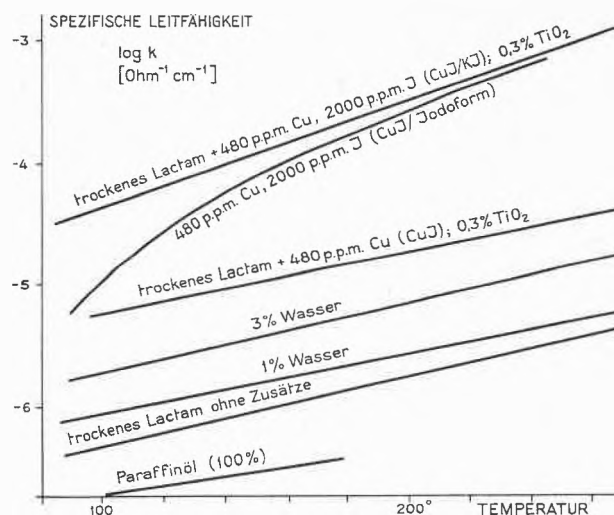


Abb. 2. Leitfähigkeit von Caprolactamschmelzen

Gibt man hingegen in einem Glasgefäß, wo elektrochemisch erzwungene Reaktionen ausgeschlossen sind, zu Caprolactam extreme Mengen Kupfersalz (z. B. 5 Gewichtsprozent Kupferacetat), so verkohlt der Ansatz sofort beim Erhitzen auf 250°, und es wird sehr feines Kupfer ausgeschieden. Bei kleineren Kupferkonzentrationen (wie z. B. 500 p.p.m. Cu) führt diese *chemische Reduktion* des Kupferkations zu *rotem Polymer*, das unter Umständen noch mikroskopisch erkennbares *Pigment* enthält. Diese Reaktion findet mit allen dissoziierenden und nicht komplex gebundenen Kupferverbindungen statt. Sie ist Ausgangspunkt für alle *Farbveränderungen*, die nach dem Polymerisieren im erhaltenen Granulat auftreten. Solche rote Polymere können nämlich beim Stehenlassen wasserblau, beim Waschen in heißem Wasser (der Prozeß ist zur Entfernung des vorhandenen Monomers unumgänglich), braun, beim Belichten violett oder beim Stehen im Dunkeln grün werden.

Die braune Nuance kann gelegentlich auch an Fäden aus solchem Polymer beobachtet werden. Sie läßt sich

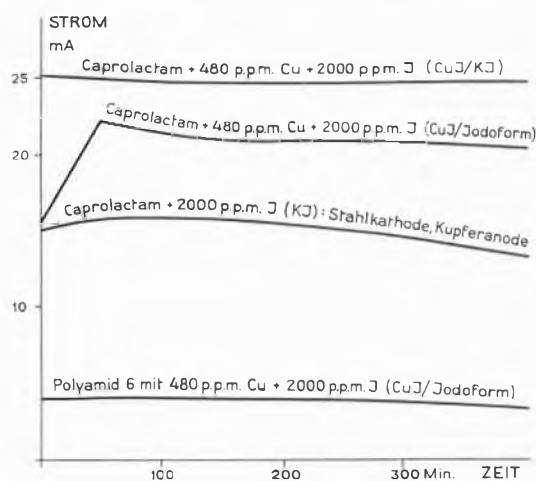


Abb. 3. Elektrolysen, 260°; Klemmenspannung 4 V

von Auge nicht unterscheiden von einer Vergilbung, die durch trockene oder feuchte Wärme oder durch Licht verursacht ist.

Im Modellversuch lassen sich ähnliche Farbänderungen mit wäßrigen *Kupfersolen* bewerkstelligen. So führt Zugabe von wenig Hydrazin zu einer 30prozentigen wäßrigen Lactamlösung mit 100 p.p.m. Kupfer (als Acetat) bei 90° sofort zu einem roten Sol. Es darf angenommen werden, daß das geschmolzene Lactam das feinstverteilte Kupfersalz ebenfalls zu einem Kupfersol reduziert. Auch einige weitere Reaktionen des kupferhaltigen Polyamids entsprechen nämlich dem Verhalten des wäßrigen Sols. Wenn man beispielsweise durch das wäßrige Sol Luft durchleitet, so entfärbt es sich rasch oder wird gelblich, wie eben das Waschen von rotem Polymergranulat in lufthaltigem Wasser zu hellgelbem bis braunem Granulat führt. Erwärmt man rotes Granulat in Luft auf 110°, so wird es in etwa einer Stunde braun, in Stickstoffatmosphäre bleibt es bei diesen Bedingungen dagegen über Stunden rot. Der Umschlag von Rot nach Braun ist eindeutig auf eine *Oxydation* des Kupfersols zurückzuführen.

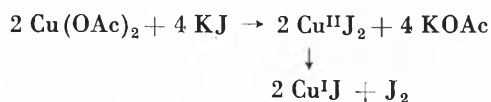
Läßt man feuchtes Granulat bei Zimmertemperatur stehen, kann es im Laufe von Stunden bis Wochen reinblau werden, bleibt dagegen rot, wenn es ganz trocken (z.B. im Hochvakuum) aufbewahrt bleibt. Es findet also anscheinend eine *Hydratation* statt.

Exponiert man rotes Polymergranulat in Luft oder Stickstoff dem Sonnenlicht, tritt in wenigen Minuten Violettfärbung auf, wenn das Polymer feucht ist. Diese Hydratation scheint hier einfach schneller zu verlaufen. In ähnlichem Nebeneinander entsteht aus gelb-braunen Proben grünes Material.

Die Solbildung im Modellversuch tritt nicht auf, wenn vor der Zugabe des Reduktionsmittels das Kupfer mit Äthylendiamintetraessigsäure komplex gebunden wird. Die gleiche Stabilisatorkombination gibt aber ein rotes Polyamid 6, da der Komplexbildner bei der Polymerisation zerstört wird. Eine Reihe von Kupferkomplexen dagegen führt zu nicht roten Polyamiden (Komplex mit Salicylsäure, Thioglykolsäure, Jodoxin, α -Benzoinoxim u. a. m.). Der Einsatz von stabilen *Komplexen* ist somit ein *erster Weg* zur Erzielung wenig verfärbter Fasern mit bester Licht- und Wärmebeständigkeit.

Da alle diese unerwünschten Reaktionen des Kupferzusatzes auf Redoxreaktionen beruhen, müssen *Zusätze, die Redoxreaktionen* eingehen, diese Farbreaktionen beeinflussen und zu einem *zweiten Weg* zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit führen.

Bekannt ist die Zugabe von Kaliumjodid zu Kupferacetat. Hier spielt sich im Moment der Zugabe dieser Komponenten in die wasserhaltige Lactamschmelze eine Disproportionierung ab:



Der Ansatz färbt sich wegen des ausgeschiedenen Jods braun. Im Laufe der Polymerisation verschwindet die braune Farbe wieder, da das Jod weiterreagiert zu farblosen, wasserlöslichen Verbindungen.

Auch ein kupferfreier Ansatz mit elementarem Jod gibt farbloses Polyamid. Ähnlich kann man direkt elementares Jod zu Kupferacetat zusetzen, um nicht mehr rotes Polyamid zu erhalten.

Im Kupfer-I-jodid beträgt das Gewichtsverhältnis Kupfer : Jod 2 : 1. Wenn dieses Verhältnis – beispielsweise durch Auswaschen von Jodid – unter 1,5 sinkt, so wird ein Faden, der unter Zusatz solcher Konzentratschnitzel ersponnen wird, in der Regel bräunlich, liegt das Verhältnis unter 0,6, so ist der Faden rotstichig. Üblicherweise wird deshalb bedeutend mehr Jod zugefügt, um auch nach dem Auswaschen des Monomeren nicht in diese kritischen Bereiche zu kommen.

In Konzentratschnitzeln, die mit Kupferacetat und Kaliumjodid in den erforderlichen Mengen angesetzt werden sollen, ist eine gleichzeitige Zugabe von *Titan-dioxid* als Mattierungsmittel nicht mehr möglich. Oberhalb einer totalen Elektrolytkonzentration von 0,015 bis 0,04 Val/Liter wird dieses Pigment immer *ausgeflockt*. Man kann dann auf Jodverbindungen ausweichen, die bei Reaktionsbeginn noch nicht elektrolytisch dissoziiert sind (wie das erwähnte *Jodoform*³).

In gleichem Sinn läßt sich auch mit Kationen, die mehrere Wertigkeitsstufen einnehmen können, eine Verbesserung erzielen. So liefern jodfreie Ansätze mit einfachen Kupfersalzen und *Blei*⁴ – oder *Zinnsalzen*⁵ nahezu farblose Produkte mit optimaler Wärmebeständigkeit.

Bestimmt man zur Charakterisierung dieser Polyamide die titrierbaren *Endgruppen* (Tabelle 1), so sieht man, wie durch Zugabe von Kupferjodid (3, 4), noch mehr aber durch Kupferacetat (2) die Zahl der sauren Endgruppen zunimmt. Eine noch stärkere Zunahme verursachen Jodide (5, 6), wie denn auch Jodoform allein eine sehr starke Zunahme saurer Endgruppen bringt (7). Mit einer einzigen Ausnahme (4) liegt die Zahl der Amino-

Tabelle 1. Endgruppen in Polyamid-6-Granulat
(mit Wasser extrahierte Konzentratschnitzel)

Zusätze	Carboxyl- endgruppen m Mol/kg	Amino- endgruppen m Mol/kg
1 Zusatzfreies Polyamid 6	58	41
2 Kupferacetat, 480 p.p.m. Cu	73	19
3 Kupferjodid, 480 Cu/960 J; 0,3% TiO ₂	66	27
4 Kupferjodid, 4800/Cu/9600 J; 3% TiO ₂	93	60
5 Kupferoxid, Kalijodid, 480 Cu/1060 J	76	37
6 Kupferacetat, Kalijodid, 640 Cu/1360 J	135	35
7 Jodoform, 2000 J; 0,3% TiO ₂	143	22

³ Schweiz. Pat. Anm. 9270/64 (15.7.1964) Société de la Viscose Suisse.

⁴ Schweiz. Pat. Anm. 9378/64 (17.7.1964) Société de la Viscose Suisse.

⁵ Schweiz. Pat. Anm. 9433/64 (18.7.1964) Société de la Viscose Suisse.

endgruppen geschützter Proben tiefer als beim reinen Polyamid (1).

In *Thermogrammen* extrahierter Polyamiddkörner stellt man fest, daß die Schmelzendotherme des kupferhaltigen Produkts (gewählt wurde ein Polymer mit extrem viel Kupfer: 4800 p.p.m. Cu und 20000 p.p.m. J aus Kupferjodid und Jodoform; 3,0% TiO_2) ganz anders aussieht als diejenige des reinen Polyamid 6: die verschiedenen Schmelzspitzen weisen auf eine differenziertere innere Ordnung hin. Die mittlere Kurvenschar der Abb. 4 zeigt aber, daß dies nur durch das gleichzeitig anwesende Titandioxid bedingt ist, das schon allein die-

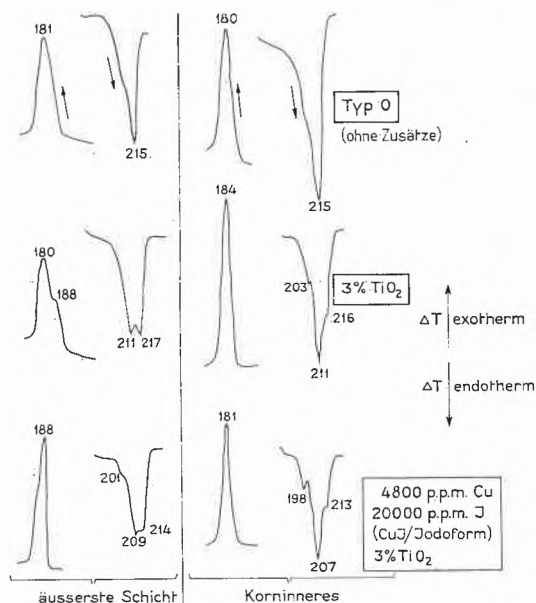


Abb. 4. Thermogramme. Polyamid 6: innerer Teil und äußerste Schicht des Granulats (extrahiert). Kristallisieren und zweites Schmelzen. Messungen auf Du Pont DTA 900, 11 mg Substanz, Heizgeschwindigkeit: 10°/min, Stickstoff

sen Unterschied gegenüber dem zusatzfreien Polyamid hervorruft.

Die hier gewählte kupferhaltige Probe ist nach dem Auswaschen des Monomeren dunkelbraun. Diese Farbe ist aber auf eine äußerste Schicht von wenigen zehntel Millimetern Dicke beschränkt, während das Korninnere hellgrün bleibt. In der Gegenüberstellung der Schmelzendothermen dieser beiden Granulatanteile zeigt sich wieder ein deutlicher Unterschied, der aber beim kupferfreien Ansatz mit der entsprechenden Menge Titandioxid ebenfalls gleich ist. Dieser auffallende und mit dem Kupfer verbundene Farbumschlag von Grün nach Braun hat also die (mit dieser Meßmethode erfaßbare) Struktur des Polyamids nicht merklich beeinflusst.

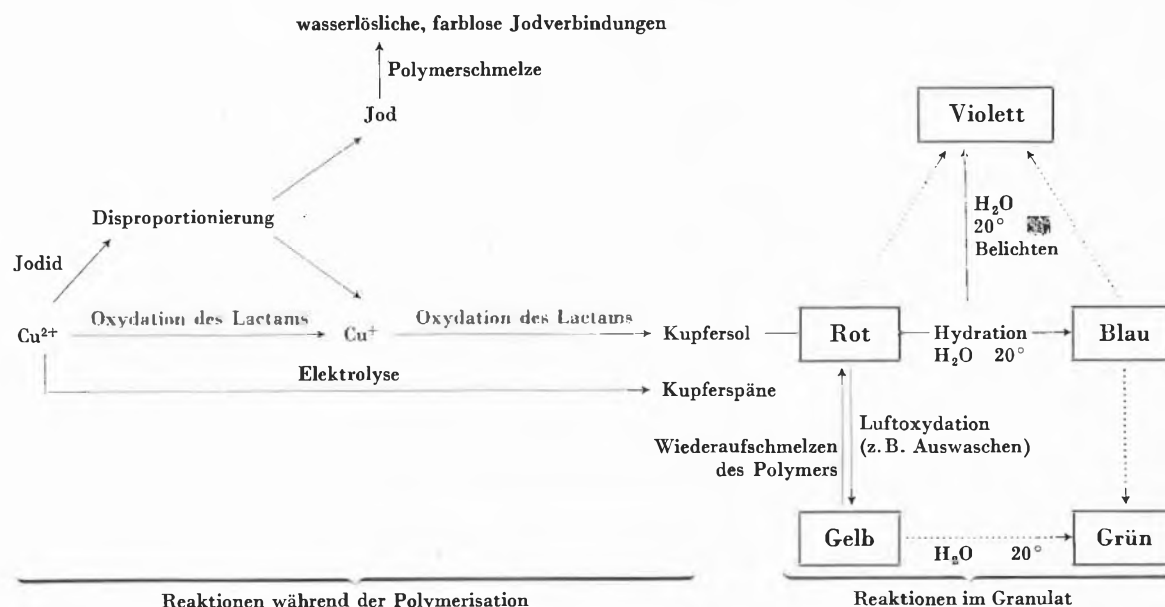
Tabelle 2 enthält Ergebnisse von *Wärmebeständigkeitsprüfungen* an solchen technischen Garnen, die beispielsweise Vulkanisationsprozesse ohne Festigkeitsverlust überstehen müssen.

Tabelle 2. Wärmebeständigkeit von Nylon-6-Fasern
Garn in Luft 8 Std. auf 177° erhitzt

Zusätze	% Veränderung gegenüber dem unbehandelten Material	
	Red. Viskosität	Reißfestigkeit
Ohne Stabilisator	– 57	– 53
Kupferacetat	– 11	– 12
Kupferacetat + Zinn-IV-chlorid	+ 1	+ 2
Kupferacetat + Blei-II-acetat	+ 1	+ 2
Kupferacetat + Jodoform	+ 2	+ 2
(je 50 p.p.m. Cu)		

An Stelle einer *Zusammenfassung* zeigt Tabelle 3 die wesentlichsten Reaktionen einfacher Kupferverbindungen in einer Polyamid-6-Schmelze und mögliche Reaktionen des entstandenen Kupfersols im Granulat.

Tabelle 3. Reaktionen von Kupferverbindungen in Polyamid 6



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

Photochlorinations by Means of *tert*-Butyl Hypochlorite: Photochlorinations of Isomeric Dichlorotoluenes*

The light-catalyzed, free-radical chlorination of toluene as well as *meta*- and *para*-chlorotoluenes by means of *tert*-butyl hypochlorite, yielding the corresponding benzyl chlorides was first reported by C. WALLING and B.B. JACKNOW in 1960.^{1,2} Since the chlorinations are carried out under non-acidic conditions and room temperature by the visible-light irradiation of one molar equivalent of *tert*-butyl hypochlorite dissolved in three molar equivalents of the chlorotoluene to be chlorinated, the *tert*-butyl hypochlorite method represents a rapid and convenient synthesis of chlorobenzyl chlorides. The relative ease of chlorination is in accord with what one would expect on the basis of Hammett's equation:³ *meta*-chlorotoluene has a much lower relative reactivity than does *para*-chlorotoluene.

Since several dichlorobenzyl chlorides were needed for work on another problem, the great attractiveness and simplicity of this reaction led us to investigate its application to the six isomeric dichlorotoluenes, with the expectation that at least some of the isomeric dichlorobenzyl chlorides would become easily accessible by this synthetic route. By application of reasoning referred to above, we expected predominantly *ortho-para* dichlorinated toluenes to give better yields than the *meta*-chlorinated isomers.

The experimental results showed our supposition to be correct. Good yields of the appropriate benzyl chloride were obtained in cases where the parent toluene bore no chlorine *meta* to the methyl group, as with 2,4- and with 2,6-dichlorotoluene, and in the case where the inhibiting influence of the *meta*-chlorine was counterbalanced by a *para*-chloro substituent, as in the case of 3,4-dichlorotoluene. The presence of one *meta*- and one *ortho*-chloro substituent in the parent toluene as in the case of 2,3- and 2,5-dichlorotoluene, gave only traces of the desired benzyl chloride, as shown by gas chromatographic⁴ and infrared spectral analysis. The presence of two *meta*-chlorine substituents, as in the case of 3,5-dichlorotolu-

ene, caused the reaction to fail completely; in eight separate attempts, neither analytic method employed showed even traces of 3,5-dichlorobenzyl chloride. The greater selectivity of *tert*-butyl hypochlorite as a free-radical chlorinating agent, as compared to chlorine-atom and sulfuryl chloride chlorinations, was demonstrated by the fact that 2,3-, 2,5- and 3,5-dichlorotoluenes, in contrast to the results obtained by *tert*-butyl hypochlorite photochlorinations, gave good yields of the corresponding benzyl chlorides by way of the benzoyl peroxide catalyzed sulfuryl chloride chlorination of M.S. KHARASCH and H.C. BROWN⁵.

As expected, all six dichlorobenzyl chlorides obtained were mucous-membrane irritants. The fact that their degree of irritancy, as noted in every-day manipulative operations in the laboratory, seemed to parallel their ease of preparation via *tert*-butyl hypochlorite is worth mentioning; 3,5-dichlorobenzyl chloride is a relatively pleasant-smelling liquid which exhibits its irritant property only after a considerable induction period.

Experimental

The chlorinations, usually on a one-tenth molar scale, were performed as described by C. WALLING and B.B. JACKNOW¹. Three molar equivalents of the dichlorotoluene were used in order to minimize the formation of dichlorobenzal chlorides. The *tert*-butyl hypochlorite was dissolved in the dichlorotoluene, the solution was placed in a single-necked round-bottomed flask provided with a ground-glass joint; the flask was then equipped with a reflux condenser. Nitrogen, introduced through a capillary tube placed in the barrel of the

Table I. Physical Constants of Dichlorotoluenes and Dichlorobenzyl Chlorides

Dichlorotoluene			Dichlorobenzyl Chloride		
b.p.		P	b.p.		P
2,3-	90–91°	17 torr	2,3-	125.5–126.5°	17 torr
2,4-	43–45°	4	2,4-	77.5–78°	4
2,5-	46–48°	4	2,5-	78–79°	4
2,6-	43–44°	4.5	2,6-	78–79°	4.5
3,4-	54–55°	5.5	3,4-	91–92.5°	5.5
3,5-	44–45°	4	3,5-	130–131°	16.5

* Submitted to the editor on March 10, 1965.

¹ C. WALLING and B.B. JACKNOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6108.

² C. WALLING and B.B. JACKNOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6113.

³ L.P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., 1940.

⁴ A.C. PRONAY, *J. Chromatogr.* 1965, in press.

⁵ M.S. KHARASCH and H.C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 2142.

condenser, was bubbled through the solution for 15 min before irradiation. Irradiation was accomplished by means of a focussed, tubular General Electric lightbulb, strength 40 watts, purchased from Edmund Scientific Co., Barrington (N.J.), which was placed at a distance of 15 cm from the reaction-flask. Decolorization of the reaction mixture, indicating completed reaction, was achieved in less than one-half hour in the case of 2,4- and 2,6-dichlorotoluenes, and about twice as long in the case of 3,4-dichlorotoluene. The solutions of the less active isomers never became colorless; rather than decolorizing, after 24 hours of irradiation, with constant nitrogen percolation, they tended to become darker, presumably due to secondary reactions of the *tert*-butyl hypochlorite and its decomposition products.

The reaction mixtures were separated by vacuum distillation without any preliminary workup. Distillation was effected through a vacuum-jacketed 12 cm micro-Vigreux column. The physical constants of the parent toluenes and the resulting benzyl chlorides are given in Table I. The identity of the benzyl chlorides was confirmed by means of gas chromatography⁴ and infrared spectroscopy. The relevant relative gas chromatographic retention times are shown in Table II; the salient infrared absorption frequencies are shown in Table III. In case of the less active isomers, the gas chromatographic and infrared data obtained from the pot residue after completed distillation were compared with like data obtained from 2,3-, 2,5- and 3,5-dichlorobenzyl chloride which had been prepared by the method of M.S.KHARASCH.

The remaining isomers have been described previously⁴. The 3,4-system is included here to permit comparison with previous work. Each retention time represents an average of six determinations.

Table II. Retention Times of Substituted Toluenes and Benzyl Chlorides

150 cm × 3 mm column, 17% QF - 1 on Chromosorb W, 27 ml He/min, column 175°, detector 298°

2,3-Dichlorotoluene	1.00 min
2,3-Dichlorobenzyl Chloride	2.31
2,5-Dichlorotoluene	0.84
2,5-Dichlorobenzyl Chloride	1.89
3,4-Dichlorotoluene	1.00
3,4-Dichlorobenzyl Chloride	2.50
3,5-Dichlorotoluene	0.85
3,5-Dichlorobenzyl Chloride	1.82

Table III. Prominent Absorption Peaks in the Infrared Spectra of Some Dichlorotoluenes and Their Corresponding Benzyl Chlorides

2,3-Dichloro- Toluene	Benzyl Chloride	2,5-Dichloro- Toluene	Benzyl Chloride	3,5-Dichloro- Toluene	Benzyl Chloride
1582 cm ⁻¹	1449 cm ⁻¹	1464 cm ⁻¹	1464 cm ⁻¹	1585 cm ⁻¹	1585 cm ⁻¹
1449	1425	1383	1389	1563	1565
1408	1273	1096	1096	1433	1426
1376	1122	1085	1053	1115	1269
1185	1104	1052	816	1100	1214
1156	1052	873	739	899	1115
1101	789	809		845	1099
1058	774			796	858
861	743			668	801
770	729				719
739	685				670
702					

The infrared spectra were obtained on Beckman IR-5 infrared spectrophotometer. The spectra taken of 2,4- and 3,4-dichlorotoluene as well as the spectrum of 3,4-dichlorobenzyl chloride were found to agree with the spectra of these compounds available in the literature.⁶ Agreement was within 6–8 cm⁻¹, or better. The spectra of 3,5-dichlorotoluene and of 3,5-dichlorobenzyl chloride have been published previously.⁷

2,3-Dichlorotoluene. The pot residue remaining after completed distillation of the photochlorinated reaction-mixture showed only two peaks not assignable to 2,3-dichlorotoluene; a small peak at 1273 cm⁻¹, and a shoulder on the 770 cm⁻¹ peak of 2,3-dichlorotoluene, coming at 729 cm⁻¹. The gas chromatogram, under conditions cited in Table II, showed a weak peak at 2.3 min. The irritancy of the residue was noted by a simple olfactory test; 2,3-dichlorotoluene does not possess an irritant odor.

2,5-Dichlorotoluene. In contrast to 2,3-dichlorotoluene the pot residue remaining after the distillation of the photochlorination of 2,5-dichlorotoluene gave an infrared spectrum essentially identical with that of 2,5-dichlorobenzyl chloride. Only one peak in this spectrum, coming at 873 cm⁻¹, could be assigned to 2,5-dichlorotoluene. Even though the photochlorination of 2,5-dichlorotoluene by means of *tert*-butyl hypochlorite did not give useful amounts of 2,5-dichlorobenzyl chloride, the infrared evidence, which was supported by the gas chromatographic data, indicated that the yield of 2,5-dichlorobenzyl chloride was slightly better than the yield of the 2,3-isomer.

Discussion and Summary

The reaction of *tert*-butyl hypochlorite with three of the six isomeric dichlorotoluenes represents a facile synthesis of the respective dichlorobenzyl chlorides. Preliminary data indicate that the following activity series prevails: 2,4-, 2,6-, 3,4-, 2,5- and 2,3-dichlorotoluenes react with *tert*-butyl hypochlorite in descending order, and 3,5-dichlorotoluene does not react at all. The reactions, which take place under non-acidic conditions, are being investigated from a quantitative point of view; the data will be the subject of a future communication.

The fact that an aromatic methyl group with two chloro substituents *ortho-para* or *ortho-ortho* to it may be readily chlorinated by this method, whereas one with two chloro substituents *meta-meta* with respect to it is not subject to chlorination at all should not be without significance in organic synthesis.

Acknowledgment

One of us (A.C.P.) thanks Dr. D.E.H. FREAR, Pennsylvania State University, under whose aegis the inquiry into this problem first developed, for his constant encouragement.

A.C. PRONAY*, Z. LUTHEY**, E. ANDERSON**
and S. BAKER**

Texas Woman's University, Department of Chemistry,
Denton (Texas 76204, U.S.A.)

* To whom inquiries should be addressed.

** Participants, Summer Science Training Program, sponsored by the National Science Foundation, 1964.

⁶ Sadtler Standard Spectra, Spectra # 628, 627, 630 resp., Sadtler Research Laboratories, 1517 Vine St., Philadelphia 2 (Pa., U.S.A.).

⁷ A.C. PRONAY, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1963.

Addition von Maleinimiden an Azine

Vorläufige Mitteilung*

Summary

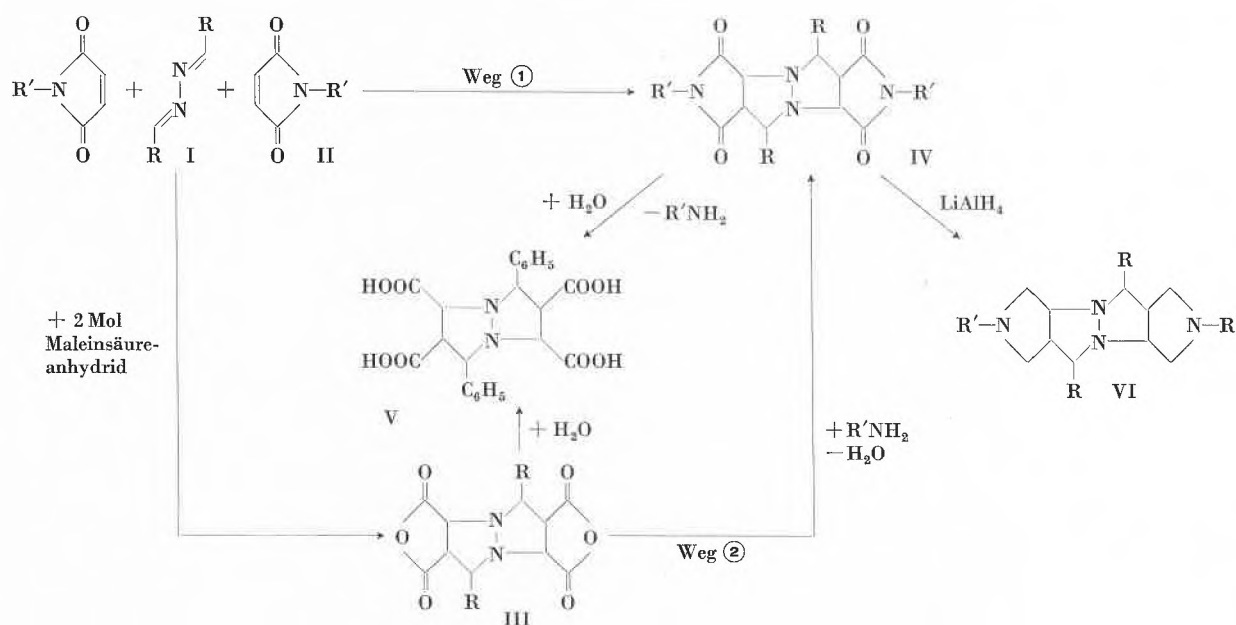
Aromatic aldazines add 2 moles of N-Alkylated maleinimides in the same manner as they add maleic anhydride in 1,3,2,4-position (criss-cross addition). The configuration of the 3 stereo-isomeres is discussed which are formed by addition of N-n-butylmaleinimide to benzaldazine with a yield of at least 65%. Only 3% of an 1:1-addition product could be isolated.

The addition of N-alkylated maleinimides to cycloaliphatic aldazines occurs, at least in certain instances, with displacement of hydrogen as a Michael-addition. With cycloaliphatic ketazines this type of addition prevails or happens exclusively.

A third type, described only recently, is the addition of one mol of a β -lactone to one mol of a benzaldazine in 1,3-position, with loss of CO_2 , forming 1-benzyl-3-phenyl-2-pyrazolines.¹

Die Anlagerung von 2 Molen Maleinsäureanhydrid an 1 Mol eines Benzaldazins (I) führt zur Bildung von substituierten Perhydro-pyrazolino[1,2-a]pyrazolen^{2,3} (III). Diese Reaktion steht als 1,3-2,4- («criss-cross»)-bis-Addition sowohl zur 1,4-Dien-Addition (Diels-Alder-Reaktion) als auch zur 1,3-dipolaren-Addition in mechanistischer Beziehung⁴. Durch Addition N-substituierter Maleinimide (II) an substituierte Benzaldazine erhielten wir in analoger Weise in 2,5,9,12-Stellung substituierte 1,5,8,12-Tetraaza-4,6,11,13-tetraoxo-tetracyclo-[0,6,6,0,3⁷,0^{10,14}]decane (IV)⁵. Die angenommene Struktur gründet sich vor allem auf die Analogie zu den Addukten (III) aus Maleinsäureanhydrid und wurde in einigen Fällen

Reaktionsschema 1



- Weg ① a) $\text{R} = \text{XC}_6\text{H}_4$: $\text{X} = \text{H}$, $p\text{-CH}_3\text{O}$, $p\text{-Cl}$, $o\text{-Cl}$, $o,p\text{-Cl}_2$, $o\text{-NO}_2$, $p\text{-(CH}_3)_2\text{N}$, $p\text{-CH}_3\text{COO}$
 $\text{R}' = \text{Et}$, Pr , Bu , Hex , Cyclohexyl , 3-Methoxypropyl , $-\text{CH}_2\text{COOEt}$; Phenyl , Benzyl
 b) $\text{R} = \alpha\text{- und } \gamma\text{-Pyridyl}$, Furfyl ; $\text{R}' = \text{Pr}$, Bu

- Weg ② $\text{R} = \text{Phenyl}$, $p\text{-Cl-phenyl}$
 $\text{R}' = \text{OH}$, Hexyl , Cyclohexyl , Benzyl , $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$

* Teilweise und zusammen mit der bereits veröffentlichten Kurzen Mitteilung «Darstellung von substituierten 2-Pyrazolinen durch Addition von β -Lactonen an Azine»¹ unter dem Titel «Addition von Dienophilen an Azine» vorgetragen auf der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Zürich am 8. Oktober 1964.

¹ L. ZIRNGIBL und T. WAGNER-JAUREGG, *Chimia* 18 (1964) 394.

² T. WAGNER-JAUREGG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63 (1930) 3219.

³ M. HÄRING und T. WAGNER-JAUREGG, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 853.

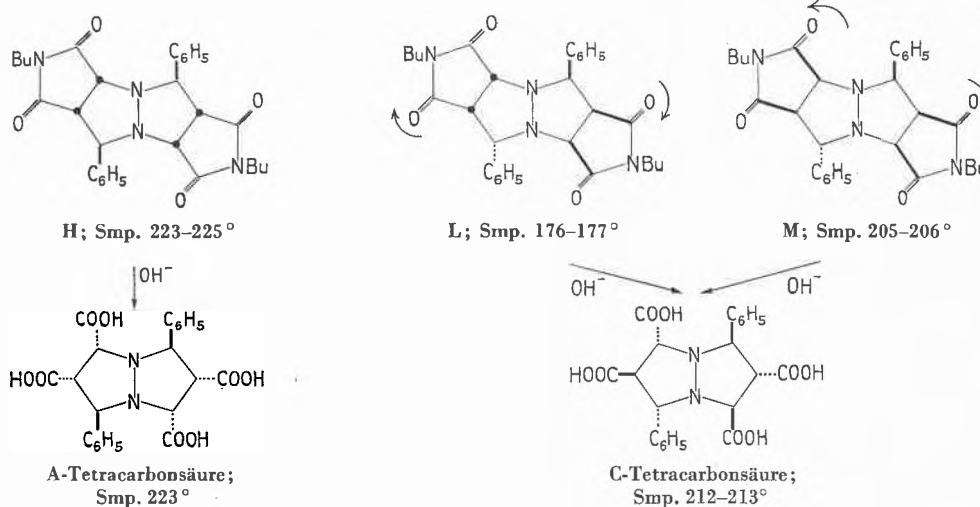
⁴ R. HUISGEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742.

⁵ Schweizer Patentanmeldung Nr. 4623 der Siegfried AG vom 11. April 1963.

durch unabhängige Synthese (Weg 2 des Reaktionsschemas 1) über diese Addukte III, die IR- sowie die NMR-Spektren⁶ bestätigt.

Die Reaktionen führten wir vorwiegend durch mehrstündiges Erhitzen in Xylol durch. Die Ausbeuten waren sehr unterschiedlich; unter 9 von 27 untersuchten Paaren Azin/Maleinimid lagen sie zwischen 30 und 70% der Theorie, sonst niedriger. In einigen Fällen konnten die Endprodukte erst nach Säulenchromatographie des rohen Reaktionsgemisches vom nicht umgesetzten Azin abgetrennt werden. Meist faßten wir zwei Isomere, eines davon etwa zwischen 150 und 190°, das andere, gewöhnlich in kleinerer Ausbeute entstehende, über 220° schmelzend. Auch die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Benzaldazin liefert zwei Stereoisomere, doch überwiegt in diesem Fall die hochschmelzende Form⁷.

Bei der Addition von Benzaldazin (I, $R = C_6H_5$) an N-Butylmaleinimid im siedenden Xylol oder im Schmelzfluß bei 200° erhielten wir mit einer Gesamtbeute von mindestens 65% drei Isomere 1:2-Additionsprodukte mit



den Schmelzpunkten 176–177°, 205–206° und 223–225°, unkor., von denen das höchstschmelzende nur in geringer Menge auftritt. Außerdem konnten etwa 3% eines 1:1-Additionsproduktes vom Smp. 141–142° isoliert werden; nach Dr. S. W. TAM scheint das NMR-Spektrum in diesem Fall für Addition in 1,2-Stellung, unter Bildung eines Azetidinringes, zu sprechen.

Das niedrig- und das mittelschmelzende der 1:2-Imide geben bei der Verseifung über die Diamid-dicarbonsäure die gleiche Tetracarbonsäure (C). Sie schmilzt bei 212 bis 213°, demnach zwischen der von KOVACS *et al.*⁷ aus

den beiden isomeren Benzaldazin-Maleinsäureanhydrid-Additionsprodukten durch Verseifung erhaltenen A- und B-Tetracarbonsäuren (Smp. 223° und 205°). Gegen eine Identität einer dieser beiden Säuren mit unserer Tetracarbonsäure C spricht außer dem Schmelzpunkt die Tatsache, daß es uns nicht gelang, die C-Säure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu anhydrisieren.

STILLE und ANYOS⁸ teilten kürzlich mit, daß es möglich ist, durch alkalische Verseifung das oben erwähnte höchstschmelzende Imid (IV: $R = C_6H_5$ und $R' = n-C_4H_9$) in die von KOVACS *et al.*⁷ früher aus dem hochschmelzenden Anhydrid III ($R = C_6H_5$) erhaltene A-Tetracarbonsäure (V) überzuführen. Damit ist eine weitere Verknüpfung der Imid- mit der Anhydrid-Reihe gegeben (siehe Reaktionsschema 1).

Zur Erklärung der Isomerie der Anlagerungsprodukte muß die verschiedene sterische Verknüpfung der vier kondensierten Ringe und die unterschiedliche räumliche Stellung der Phenylgruppen in Betracht gezogen werden. Gemäß einer Deutung der NMR-Spektren durch Dr. S. W. TAM kommen für die drei isomeren Benzaldazin-N-Butylmaleinimid-Additionsprodukte die Konfigurationen H, L und M in Frage:

Die zugeteilten Konfigurationen erklären vielleicht die Verhältnisse bei der alkalischen Verseifung. Im hochschmelzenden Imid (H) stehen die Phenyl- und die Carbonylgruppen alternierend auf verschiedenen Seiten des Perhydro-pyrazolino-[1,2-a]pyrazol-Ringsystems. Die alkalische Verseifung erfolgt ohne räumliche Inversion zu einer anhydrierbaren *cis,cis*-Tetracarbonsäure (A). In den Imiden L und M stehen sich dagegen einige Phenyl- und Carbonylgruppen räumlich nahe. Nimmt man an, daß es an diesen Stellen zu einer Inversion der bei der Verseifung gebildeten Carboxylgruppe kommt (durch krumme Pfeile angedeutet), dann würde eine nicht anhydrierbare *trans-trans*-Tetracarbonsäure (C) entstehen.

N-n-Butylisomaleinimid gibt bei der Umsetzung mit Benzaldazin in siedendem Xylol das gleiche tief- und das gleiche hochschmelzende Additionsprodukt wie N-n-Butylmaleinimid, aber nur mit der sehr geringen Aus-

⁶ Wir verdanken die Aufnahme und Deutung der NMR-Spektren Herrn Professor B. BAK, Kopenhagen, und Herrn Dr. S. W. TAM am Institut für organische Chemie der Universität Basel (Prof. Dr. C. A. GROB).

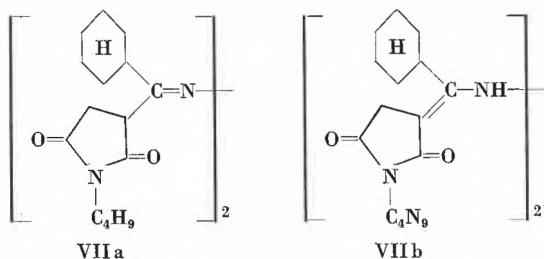
⁷ J. KOVACS, V. BRUCKNER und I. KANDEL, *Acta Chim. Hung.* 1 (1951) 230.

⁸ J. K. STILLE und T. ANYOS, *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 1487.

beute von etwa 0,1%. Es addiert sich demnach die Isoverbindung bedeutend schlechter als das symmetrische Imid und vermutlich erst nach entsprechender Isomerisierung.

Einige der Imide IV reduzierten wir mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Iminen (VI); diese geben wasserlösliche, methansulfosaure Salze, während die Hydrochloride in einigen Fällen schwer löslich sind.

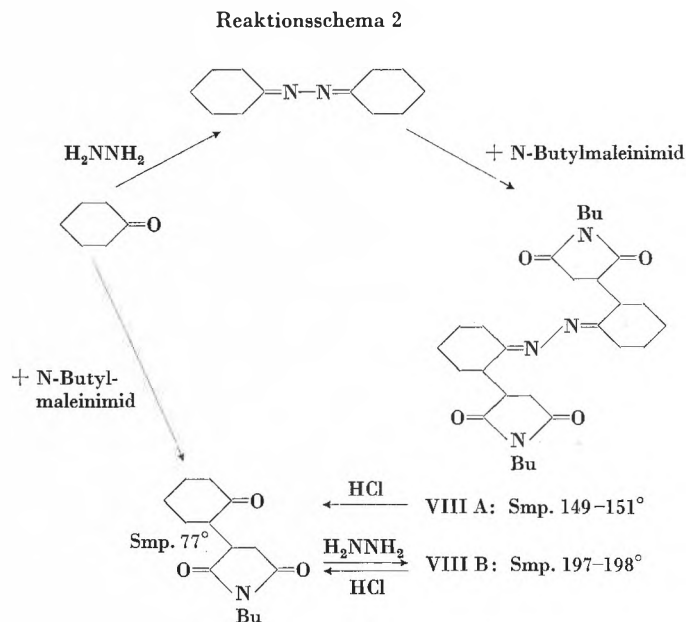
Das tief- und das mittelschmelzende, dagegen nicht das hochschmelzende Benzaldazin-Butylmaleinimid-Addukt (IV) ließen sich mit Wasserstoff in Gegenwart von PtO_2 reduzieren. Die erhaltenen beiden Dodecahydro-Produkte vom Smp. 133–137° und 107–108° sind mit keinem der beiden Isomeren identisch, die durch Addition von 2 Molen N-Butylmaleinimid an 1 Mol Hexahydrobenzaldazin in schlechter Ausbeute (5% und 9,5%) entstehen. Davon gibt das bei 174–175°, nicht aber das bei 240–241° schmelzende Isomere bei der Hydrolyse mit konz. HCl in Dioxanlösung bei Zimmertemperatur Hydrazin-Hydrochlorid. Wir nehmen an, daß zumindest dem niedrigerschmelzenden Isomeren nicht die Struktur IV zukommt, sondern die eines unter Verschiebung von Wasserstoff nach Art einer Michael-Addition entstandenen Derivates des N-Butyl-bernsteinsäureimids, gemäß VIIa oder VIIb:



Auf Grund des IR-Spektrums (sehr schwache Bande bei $2,91 \mu$ in KBr und CHCl_3 und eine nur mittelstarke Bande bei $6,06 \mu$) halten wir die Strukturformel VIIa für das Isomere vom Smp. 174–175° als wahrscheinlicher.

Einen ähnlichen Reaktionstypus konnten wir schon früher für die Anlagerung von Acrylester an Cyclohexanonazin nachweisen². Daß dieses Azin in derselben Art auch mit N-Butylmaleinimid reagiert, beweist der gemäß Schema 2 verifizierte Reaktionszyklus.

Das Auftreten von Stereoisomeren erklärt sich daraus, daß die Strukturformel VIII außer vier Asymmetriezentren eine Azingruppe enthält, welche das Auftreten von *cis-trans*-Isomeren ermöglicht. Eine tieferschmelzende Form (VIII A) wurde bei der Addition des Azins an das Imid mit 8% Ausbeute gefaßt: ein höherschmelzendes Isomeres (VIII B) mit 5% der Theorie.



Auch Cyclopentanonazin addiert 2 Moleküle N-Butylmaleinimid, wobei mit 22% Ausbeute ein Produkt vom Smp. 217–218° entsteht. Da es, ebenso wie das entsprechende Cyclohexanonazin-Addukt, bei milder Hydrolyse Hydrazin abspaltert, nehmen wir an, daß es ein Fünfringhomologes von VIII ist. Das IR- und NMR-Spektrum bestätigen diese Annahme.

Die Anlagerung von 2 Mol N-Phenylmaleinimid an 1 Mol Cyclopentanonazin liefert zwei isomere Produkte vom Smp. 190° und 240°, mit einer Ausbeute von 47 bzw. 16%. Vom niedrigerschmelzenden Isomeren konnte ein NMR-Spektrum aufgenommen werden: auch dieses spricht für eine Struktur vom Typus VIII.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aromatische Aldazine N-alkylierte Maleinimide in gleicher Weise wie Maleinsäureanhydrid im molaren Verhältnis 1 : 2 in 1,3-2,4-Stellung anlagern (bicyklische 1,3-2,4-Addition). Die Konfiguration der aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid gebildeten drei Raumisomeren wird erörtert. In sehr geringer Menge konnte ein 1 : 1-Additionsprodukt gefaßt werden.

An cycloaliphatische Aldazine erfolgt die Anlagerung N-alkylierter Maleinimide zumindest teilweise, an cycloaliphatische Ketazine vorwiegend oder ausschließlich unter Wasserstoffverschiebung nach Art einer Michael-Addition.

Als weiteren neuen Typus beschrieben wir kürzlich die Addition von einem Mol eines β -Lactons an 1 Mol eines Benzaldazins in 1,3-Stellung, unter CO_2 -Abspaltung und Bildung von 1-Benzyl-3-phenyl-2-pyrazolinen¹.

T. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL

Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen

Chronique Chronik Cronaca

100 Jahre Wander
1865–1965

Als im Jahre 1865 durch den Chemiker Dr. GEORG WANDER, Assistent am chemischen Laboratorium der Hochschule Bern, ein chemisch-technisches und analytisches Laboratorium gegründet wurde, das den Grundstein zu einer diätetisch-pharmazeutischen Industrie gelegt hat, da kannte das Laboratorium keine optischen Hilfsmittel, und anstelle der Gasbrenner wurden noch alte Berzelische Weingeistlampen verwendet. Das Ziel seiner chemisch-technischen Arbeiten bestand darin, die im gemälzten Gerstenkorn noch unerforschten gehaltvollen Stoffe in konzentrierte, haltbare Form zu bringen. Der Begründer des seit vier Generationen unter der Leitung der Familie WANDER befindlichen Unternehmens erkannte aus den Arbeiten des Chemikers JUSTUS VON LIEBIG die Bedeutung, die einem stabilen Malzauszug beigemessen werden mußte. Durch schonendes Aufarbeiten der pflanzlichen Auszüge im Vakuum wurde ein Verfahren angewandt, das zum Bestandteil der modernen galenischen Pharmazie geworden ist.

Dieses Prinzip des Eindampfens hochempfindlicher Stoffe bei niedrigen Temperaturen hat im Jahre 1904 durch den Sohn des Gründers, den Apotheker und Chemiker Dr. ALBERT WANDER, zu einem Produkt geführt, das unter dem Namen Ovaltine (im englischen Sprachgebiet Ovaltine genannt) auf der ganzen Welt bekanntgeworden ist. Die Idee eines durch Zusatz von Eiern und Milch ergänzten Malzextraktes in Trockenform fand damit seine Verwirklichung als neuartiges, leicht-verdauliches Nährpräparat. Die Entwicklung des diätetisch-pharmazeutischen Betriebes machte rasche Fortschritte, so daß sich im Jahre 1908 die Umwandlung der Einzelfirma in eine Aktiengesellschaft aufdrängte, um die Finanzierung größerer Fabrikanlagen im Ausland zu ermöglichen. Die Gründung der heute über zwanzig Tochtergesellschaften wurde immer nur dann in Betracht gezogen, wenn die Eroberung der betreffenden Märkte von der Schweiz aus nicht mehr möglich war.

Die enge Zusammenarbeit zwischen dem forschenden pharmazeutischen Unternehmen und den Hochschulinstituten führte zur Kommerzialisierung des Aluminiumhydroxydpräparates Alucol, das im Jahre 1921 in die Therapie als Antacidum eingeführt werden konnte, gefolgt vom Analgetikum Alcacyl im Jahre 1927. Die Hauptarbeitsgebiete der Firma sind die Herstellung von Diätetika sowie die Fabrikation von pharmazeutischen Heilmitteln mit dem Chemiesektor. Neben diesen Verkaufsstützen werden noch Kindernährpräparate, Haushaltsartikel, Kosmetika, Konfiseriewaren und Produkte für das Bäckerei- und Gastgewerbe produziert. Einen hervorragenden Platz in der Reihe der Wanderschen Pharmazeutika nehmen auf chemotherapeutischer Basis die Tuberkulostatika Aminacyl, Benzacyl sowie Iso-Benzacyl ein. Die neueste Forschung ist bestrebt, auf dem Gebiet der Psychopharmaka hochwertige Heilmittel wie das Antidepressivum Noveril für die klinische und ambulante Behandlung zur Verfügung zu stellen, das chemisch den Diazepinderivaten angehört.

Den sozialdenkenden, aufgeschlossenen und voraussehbaren Inhabern des Familienunternehmens ist es zu verdanken, daß der Gedanke zur Unterstützung wissenschaftlicher Institutionen in großzügiger Weise im Jahre 1928 durch die Schaffung der «Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeiten an der bernischen Hochschule» seine Verwirklichung fand. Als Anerkennung der unermüdlichen Anstrengungen zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an den Hochschulen als auch zur Unterstützung des Inselpitals in Bern verliehen die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich Dr. ALBERT WANDER und die Universität in Bern Dr. ALBERT und seinem Sohne Dr. GEORGES WANDER die Würde eines Ehrendoktors.

Das seit der Jahrhundertwende im Weissenbühlquartier der Stadt Bern befindliche Fabrikareal beherbergt heute die Verwaltung, die Fabrikationsstätten für die galenischen Arzneiformen sowie das Forschungsinstitut für das Stammhaus und den Wander-Konzern, nachdem schon im Jahre 1927 die Verlegung der Fabrikation der Diätetika sowie der Kindernährpräparate nach Neuenegg erfolgt war.

Der ansehnlichen Zahl von Chemikern, Pharmazeuten, Biologen und Bakteriologen sowie Pharmakologen und Medizinern stehen modernst ausgebaute und eingerichtete Laboratorien zur Verfügung, um den Anforderungen der heutigen Forschung gerecht zu werden. Wille, Fleiß, Ausdauer und Ideenreichtum sowie nicht zuletzt ein wenig Glück, das sich stets dem tüchtigen und unternehmungslustigen Forscher zugesellt, sind Voraussetzungen für ein Unternehmen, das sich in der Zukunft behaupten will.

125 Jahre Aargauischer Apothekerverein. Die älteste pharmazeutische Berufsorganisation der Schweiz, der Aargauische Apothekerverein, feierte am 15. und 16. Mai 1965 das Jubiläum seines 125jährigen Bestehens. Im Rahmen der Jubiläumsfeierlichkeiten in Baden wurde im alten Landvogteischloß eine Ausstellung «Apothekerkunstschatze in Aargauer Besitz» und im Foyer des Kurtheaters eine Schau über «Die Arbeit des heutigen Apothekers» eröffnet. Prof. Dr. K. MÜNZEL, Riehen, hielt einen Festvortrag über den Einfluß der Arzneiform auf die Arzneimittelwirkung (Referat auf S. 400). K.

Ehrungen

Prof. Dr. ALFRED PLETSCHER, Leiter der medizinischen Forschungsabteilungen der Firma F. Hoffmann-La Roche in Basel, wurde von der Universität Wien zum Ehrenbürger ernannt.

Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen verlieh zum zweiten Male die Robert-Haller-Medaille. Die Wahl fiel auf Dr. HEINRICH RIS, Riehen, der durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Farbechtheitsprüfung maßgebende Grundlagen für deren Normierung geschaffen hat.

Die Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung ernannte Prof. Dr. ing. J. SCHORMÜLLER, Direktor des Instituts für Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität Berlin, zum Ehrenmitglied.

Dem 1927 nach Brasilien ausgewanderten Dr. ing. chem. ANTON VON SALIS wurde das Ehrenbürgerrecht der Stadt Rio de Janeiro verliehen. Dr. VON SALIS gründete in Südamerika verschiedene Firmen und übernahm im Jahre 1951 auch den Vorsitz der brasilianischen Tochtergesellschaft eines der Basler Chemiekonzerne. Die Gründung der schweizerisch-brasilianischen Handels- und Industriekammer im Jahre 1945, deren Präsident er heute ist, geht ebenfalls auf seine Initiative zurück.

Der Ernst-Späh-Preis 1964 wurde an Prof. Dr. O. HOFFMANN-OSTENHOF, Extraordinarius für Biochemie und Leiter des Enzym-Laboratoriums der Universität Wien, verliehen für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Enzymologie.

Die Perkin-Medaille 1965 der American Section der Society of Chemical Industry erhielt Prof. Dr. C. S. MARVEL, University of Arizona, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Chemie.

Dr. A. C. COPE, Leiter des Chemiesdepartements am Massachusetts Institute of Technology, wurde für seine grundlegenden Arbeiten über Valenztautomerie der Roger Adams Award für organische Chemie 1965 zugesprochen.

Universität Basel. Dr. ARMIN RAMEL hat sich für das Gebiet der physikalischen Chemie habilitiert. – PD Dr. ROLF WAGNER erhielt einen Lehrauftrag für experimentelle Physik. – Dr. AL-

FONS LUTZ wurde zum Ehrendozenten für Geschichte der Pharmazie ernannt.

Schweizerische Aluminium AG. Dr. h.c. C.J. ABEGG ist aus dem Verwaltungsrat ausgetreten. An seiner Stelle wurde sein

Bruder, WERNER ABEGG, gewählt. Das Präsidium wurde an Nationalrat Dr. NELLO CELIO, Lugano, übertragen.

Lonza AG, Basel. Der Aargauer Ständerat Dr. ERNST BACHMANN wurde neu in den Verwaltungsrat gewählt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 17. Juni: Prof. Dr. H. DAUBEN (University of Washington, Seattle, USA), Aromatic and Pseudoaromatic Character of Organic Compounds. – 1. Juli: Prof. Dr. A. I. SCOTT (The Chemical Laboratory, University of Sussex, Falmer Brighton, England), Total Synthesis of a Naturally Occurring Tetracycline.

Berner Chemische Gesellschaft. 25. Juni: Dr. E. SCHÜPBACH (Astra Fett- und Ölwerke AG, Steffisburg), Aktuelle Probleme auf dem Gebiete der Speisefette und -öle. 17.15 Uhr im Hörsaal des organisch-chemischen Instituts.

Chemische Gesellschaft Zürich. 23. Juni: Prof. Dr. H. DAUBEN (University of Washington, Seattle, USA), Aromatic and Pseudoaromatic Character of Organic Compounds. – 30. Juni: Paul-Karrer-Vorlesung: Prof. Dr. HUGO THEORELL (Medicinske Nobel-Institutet, Stockholm), Die Alkoholdehydrogenasen. Ihre Wirkungsweisen und Komplexverbindungen. 18.15 Uhr in der Aula der Universität Zürich, Hauptgebäude, Rämistrasse 71. – 7. Juli: Prof. Dr. E. VOGEL (Universität Köln, Institut für organische Chemie), Aromatische 10- π -Elektronensysteme. Alle Vorträge finden jeweils um 18.15 Uhr im Auditorium D2 des Chemiegebäudes der ETH statt.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 24. Juni: Dr. R. STEIGER (Ciba Photochemie AG, Fribourg), Photolyse und Entwicklung von Silberbromid-Makrokristallen. – 8. Juli: Dr. R. MEYER (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Über die Reaktionskinetik des Silbersalz-Diffusionsverfahrens.

Société chimique de Genève. 25 juin: Prof. Dr. A. KIRRMAN (Professeur à la Sorbonne, Paris), Transpositions dans le domaine des aldéhydes aliphatiques α -substitués.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 30 juin: Dr. A. HOFMANN (Sandoz AG, Basel), Les principes actifs des drogues hallucinogènes du Mexique. 17 h 30 à l'Ecole de Chimie, Lausanne.

Die 15. Nobelpreisträgertagung in Lindau findet vom 28. Juni bis 2. Juli in Lindau am Bodensee als 5. Tagung der Physiker statt. Unter anderem werden vortragen: W. L. BRAGG über die Feststellung der Struktur biologischer Moleküle durch Röntgenanalyse; R. MÖSSBAUER über Resonanzfluoreszenz der Atomkerne; CHEN NING YANG über neueste Entwicklungen der Starkstromphysik; P. W. DEBYE über Molekularkräfte und ihre Interpretation; M. BORN über Erinnerungen an EINSTEIN; J. D. COCKROFT über Geschichte und Leistungen des Riesenbeschleunigers am Rutherford'schen Laboratorium.

3. Internationale Aerosol-Ausstellung. In der Zeit vom 21. bis 26. September 1965 findet auf dem Messegelände in Mailand eine 3. Internationale Aerosol-Ausstellung statt. Nähere Auskunft und Unterlagen für die Anmeldung für Aussteller sind erhältlich beim Sekretariat, 3. Internationale Aerosol-Ausstellung, Via Santo Spirito 14, Milano (Italien).

Kurs über Optische Rotationsdispersion und Circular dichromismus. Im Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn findet vom 24. September bis 1. Oktober 1965 ein internationales «Advanced Study Institute» über Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichromismus (CD) für Doktoranden und Wissenschaftler aus Forschung und Industrie statt. Die offizielle Kurssprache ist Englisch. Im Rahmen dieses Kur-

ses werden fast alle handelsüblichen Instrumente zur Messung der ORD und des CD ausgestellt und demonstriert werden. Diese Ausstellung wird schon während der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker vom 13. bis 18. September zugänglich sein. Interessenten wenden sich an Dr. G. SNATZKE, Organisch-Chemisches Institut der Universität, Meckenheimer Allee 168, D-53 Bonn.

Jahrestreffen 1965 der Verfahrens-Ingenieure. Das Jahrestreffen 1965 der Verfahrens-Ingenieure wird auf die Zeit vom 17. bis 20. Oktober in Nürnberg verlegt. Auskünfte erteilt die Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10.

2. Internationaler Blei-Kongress. Die Lead Development Association, Sekretariat des Europäischen Bleiberatungskomitees, veranstaltet vom 4. bis 7. Oktober 1965 in Arnhem (Holland) eine 2. Internationale Bleikonferenz. Das vorläufige Programm und die Unterlagen für die Anmeldung können bezogen werden bei der Lead Development Association, 34 Berkeley Square, London W 1.

MAC 65. Vom 16. bis 24. Oktober 1965 findet in Mailand die 5. Ausstellung chemischer Apparate, die MAC 65, statt, die neuerdings als internationale Ausstellung anerkannt wird. Sie wird Apparate und deren Zubehör für Analysen, wissenschaftliche Forschung und für die chemische Industrie zeigen und im besonderen die folgenden Sektoren entwickeln: Apparate und Erzeugnisse der Malerei- und Lackindustrie; Wasserreinigung – Ionenaustausch – Wasseraufbereitung; Kontroll- und Regelapparate. Im Rahmen der Ausstellung findet vom 16. bis 19. Oktober wiederum eine Vortragstagung der Chemiker Italiens statt. Adresse: MAC 65, Comitato Organizzatore e Segreteria Generale, Via Desiderio da Settignano 13, Milano (Italien).

Internationale Konferenz über Kristallwachstum. Vom 20. bis 24. Juni 1966 findet in Boston, Massachusetts (USA), eine Internationale Konferenz über Kristallwachstum statt, die von den Air Force Cambridge Research Laboratories veranstaltet und von M. SCHIEBER geleitet wird. Der Themenkreis umfaßt: 1. Molekularer Mechanismus der Kristallisation, 2. Wachstum von Metallen und Halbleitern, 3. Wachstum von Nichtmetallen, 4. Technik und 5. Eigenschaften, die mit Wachstumsparametern zusammenhängen. Voranmeldungen und Ankündigung von Beiträgen sind bis zum 1. September 1965 zu richten an das Conference Secretary, International Conference on Crystal Growth, 40 Acorn Park, Cambridge, Massachusetts (USA).

Elektronische Rechenanlagen in der chemischen Technik ist der Titel von Band 53 der Dechema-Monographien, der im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen ist. Dieser Band enthält 18 Vorträge, die während des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema-Tagung 1964 gehalten wurden. Der Kostenbeitrag beträgt für Dechema Mitglieder DM 29,50, für Nichtmitglieder DM 36,80.

Journal of Labelled Compounds heißt eine neue Zeitschrift, die vierteljährlich vom Verlag «Les Presses Académiques Européennes», 98, chaussée de Charleroi, Brüssel (Belgien), publiziert wird. Sie bringt Aufsätze über Synthese, Reinigung, Analyse, Autoradiolyse und Lagerung von Verbindungen, die mit radioaktiven oder stabilen Isotopen markiert sind. Publikationssprachen sind Englisch, Französisch und Deutsch. Das Jahresabonnement kostet \$ 20,00.

Gründung eines englisch-nordamerikanischen chemischen Gemeinschaftsunternehmens. Die Morton Chemical Company, Chicago (USA), und Williams Limited, Hounslow, Middlesex (England), haben zusammen eine neue Firma unter dem Namen Morton-Williams Limited gegründet für die Entwicklung, Er-

zeugung, den Verkauf und Kundendienst von auf Polymeren basierenden Materialien für die Verpackungsindustrie und für die Hersteller von Spezialbelägen. Morton-Williams' erste Fabrik ist in Dewsbury, Yorkshire (England), im Bau. Es wird erwartet, daß die Produktion im September anläuft.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Scherrer Otto, dipl. Chemiker, Wildbach 8, 8400 Winterthur
Widmer Franz, Dr., Gellertstraße 169, 4000 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

Cours de perfectionnement du 12, 15 et 17 février 1965

La microscopie électronique en chimie

L. WEGMANN (Trüb, Täuber & Cie, S.A., Zurich)*, *Aspects modernes de l'instrumentation en microscopie électronique*

On ne peut plus, aujourd'hui, s'imaginer la science sans la microscopie électronique. Celle-ci a révolutionné des domaines entiers de la science, tels que la biologie et la métallurgie. Le pouvoir séparateur du microscope électronique a atteint environ 3 Å et pourra probablement s'améliorer à 2 Å. L'amélioration du pouvoir séparateur n'est toutefois pas le seul but à atteindre. Avec autant d'importance, on cherche à traiter les problèmes qui touchent au contraste et au pouvoir de pénétration des électrons, ce qui donne notamment naissance à des appareils à très basse et à très haute tension d'accélération, surtout que l'emploi d'autres particules que les électrons ne semble pas promettre de succès.

En étudiant les principes fondamentaux de l'optique électronique, la discussion se porte sur la diminution de l'entropie lors du processus énorme de triage des électrons depuis la cathode jusqu'à l'écran.

Le domaine de la préparation des échantillons pour le microscope électronique s'est considérablement développé. On possède à fond aujourd'hui les méthodes de la réplique, de la coupe et de l'amincissement par attaque. Certaines combinaisons de ces procédés ont créé une grande diversité de méthodes spéciales telles que l'attaque par bombardement ionique, la réplique par évaporation, la coupe et l'attaque d'objets congelés, etc., dont l'application permet d'obtenir maintenant des images de cellules à l'état vivant.

Tous ces domaines sont spécialement soignés en Suisse et particulièrement à Genève, où l'on contribue d'une façon active au succès de la microscopie électronique.

Toutes les méthodes qui diffèrent du principe du microscope électronique à transmission sont classées par l'expression «microscopie non conventionnelle». Il s'agit entre autres de la microscopie à réflexion, de la microscopie à miroir et des différents microscopes à émission. Ces appareils, qui produisent l'image de la surface d'échantillons massifs par émission thermique, secondaire ou de champ, ont déjà trouvé leurs domaines

d'application et s'introduisent de plus en plus dans les laboratoires. Le microscope à balayage est encore un microscope électronique à surface, tandis que l'analyseur rayons X par sonde électronique fait la liaison avec les appareils à rayons X.

Autoréférent

W. BOLLMANN (Institut Battelle, Genève), *Application de la microscopie électronique en métallurgie*

Il existe essentiellement deux méthodes de microscopie électronique qui s'appliquent à la métallurgie :

- la réplique des surfaces et
- la microscopie par transmission.

La conférence a porté surtout sur la deuxième méthode, c'est-à-dire sur l'étude de feuilles minces ($\sim 0,1\mu$) de métal, transparentes aux électrons de 100 keV. Comme le contraste de l'image est essentiellement dû à des effets de diffraction, des variations de la structure et de l'orientation cristallines deviennent visibles. Une grande partie de la recherche par microscopie en transmission se concentre sur l'étude des défauts de la structure cristalline, c'est-à-dire des dislocations qui jouent un rôle important dans la déformation plastique, le durcissement, la recristallisation, les changements de phase martensitiques etc.

Des exemples de mouvements de dislocations dans de l'aluminium et dans de l'acier inoxydable ont été montrés (film).

La transformation de phase du cobalt, qui est de nature martensitique, a été commentée. On a également présenté les études sur les transformations du graphite dues à l'irradiation neutronique – problème important dans la technique des réacteurs nucléaires. Ce travail illustre les possibilités de la technique du «fond noir» où l'image est formée par des électrons diffractés et non par les électrons directement transmis.

Autoréférent

E. KELLENBERGER (Université de Genève), *L'étude au microscope électronique de macromolécules d'importance biologique*

Le pouvoir de résolution du microscope électronique permet l'observation de macromolécules telles que les acides nucléiques, les nucléoprotéines et les protéines. La limite actuelle est surtout imposée par le contraste possible ; des améliorations du contraste sont urgentes et peuvent être recherchées du côté instruments et du côté méthodes de préparations.

Actuellement, il existe des méthodes permettant de déterminer la longueur de la molécule d'ADN ; on a également pu déterminer les «génophores» de nombreux virus.

* Nouvelle adresse: Balzers AG, Balzers, Abteilung für Korpuskularstrahlgeräte.

Les «ribosomes», structures complexes de ribonucléoprotéines et lieux de la biosynthèse des protéines, ont été explorés. Récemment on a pu démontrer que plusieurs ribosomes parcourent un RNA-messenger et forment ainsi un «polysome».

La haute spécificité biologique des protéines est fonction directe de la structure tertiaire et quaternaire de la chaîne polypeptidique. Cette conformation peut être étudiée avec le microscope électronique : certaines enzymes ne sont actives que dans un état polymérisé (galactosidase); d'autres changent de spécificité avec le degré de polymérisation (glutamine déhydrogenase). Les «polyenzymes» représentent des assemblages de plusieurs enzymes d'une même chaîne de réactions. Elles ont une structure très spécifique (synthétase d'acides gras, pyruvate déhydrogenase).

Enfin, ces enveloppes de virus, les capsides, sont également des produits de polymérisation de sous-unités identiques. La forme géométrique définie et caractéristique des capsides est évidemment en relation étroite avec la conformation de la sous-unité elle-même.

Le problème des membranes et de leur propriété de perméabilité spécifique peut être abordé sous l'angle de leur construction à partir de sous-unités.

Un exposé plus détaillé comprenant des références est sous presse dans *Pathologia Microbiologica*. Auteuréfére

H. R. OSWALD (Institut de chimie minérale, Université de Berne), *Applications en chimie minérale: quelques réactions topochimiques*

Les applications modernes de la microscopie électronique à la chimie minérale ne se contentent plus de décrire seulement des faits statiques, la morphologie ou la distribution de particules très fines par exemple. Ce qui est plus intéressant, c'est de suivre des réactions, d'éclaircir le mécanisme de transformations chimiques, comme celui de réactions entre solides, entre solides et liquides ou gaz. On cherche des relations entre la combinaison chimique initiale, les intermédiaires possibles et le produit final. En plus des relations morphologiques, le chimiste s'intéresse beaucoup aux relations structurales. La technique de la microdiffraction électronique à l'aide du microscope électronique normal, permet l'étude de la structure ou de l'orientation cristalline de champs sélectionnés d'une étendue d'un micron ou moins, alors que la diffraction aux rayons X de poudres fines (méthode Debye-Scherrer) ne peut donner qu'une indication moyenne relative à l'échantillon entier. En plus des techniques de réplique et de coupes minces, plusieurs accessoires sont utilisés qui permettent le refroidissement, le chauffage et l'orientation précise de l'échantillon pendant l'observation.

L'application de ces diverses méthodes est démontrée à propos de quelques réactions topochimiques : transformation de solides, où le caractère des produits solides est déterminé essentiellement par le fait que la réaction se passe localement, en un endroit bien déterminé du corps initial. De telles réactions sont discutées en détail dans le cas des hydroxysels de cuivre, des hydroxydes et oxydes de manganèse et des hydroxydes de zinc. Par ailleurs, sous l'influence de l'irradiation électronique on constate assez souvent que l'objet subit des réactions additionnelles. La topochimie, et plus précisément la topotaxie, jouent le rôle principal dans un très grand nombre de transformations de solides en chimie minérale. En chimie organique, ce sont plus spécialement les réactions de substances fibreuses, naturelles ou synthétiques qui ont été étudiées à ce point de vue. Bien que le domaine soit encore peu exploré, nous croyons à une grande importance des réactions topochimiques dans la matière vivante. Le microscope électronique, en combinaison opportune avec d'autres techniques, est capable d'apporter de grands progrès dans ces domaines.

Auteuréfére

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 22. April 1965

Professor H. PRIMAS (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Was sind Elektronen?*

Die großen Erfolge der semiempirischen Methoden der Quantenchemie beweisen nicht ihre naturwissenschaftliche Richtigkeit. Im strengen Sinne der Definition von POPPER¹ sind die semiempirischen Methoden der Quantenchemie keine zulässigen naturwissenschaftlichen Theorien. Es gibt heute nur eine widerspruchsfreie und – nach allem, was wir zurzeit wissen – richtige Theorie der chemischen Phänomene: die Quantenmechanik, wobei sich der Chemiker oft auf die nichtrelativistische Approximation beschränken darf. Damit müssen wir notwendigerweise den Elektronenbegriff der nichtrelativistischen Quantenmechanik akzeptieren, auch wenn er scheinbar im Widerspruch zu dem Elektronenbegriff des klassischen Chemikers steht. Gemäß der Quantenmechanik sind Elektronen ununterscheidbar, keine Individuen, keine substantiellen Körperchen; es ist völlig unzulässig, sich Elektronen dadurch zu veranschaulichen, daß man sie mit einem substantiellen Träger verknüpft denkt, der in jedem Augenblick lokalisierbar ist. Die Diskrepanz zu den Vorstellungen der klassischen Chemie ist durchaus ernsthaft und nicht trivial; die elementaren Lehrbücher umgehen das Problem, indem sie auf eine korrekte Diskussion des Mehrelektronenproblems verzichten.

In den letzten Jahren wurden von den theoretischen Physikern entscheidende Fortschritte in der Behandlung von Mehrteilchenproblemen gemacht, die von fundamentaler Bedeutung für die theoretische Chemie sind. Es erwies sich als zweckmäßig, die äußerst unanschauliche Schrödingersche Wellenfunktion zu eliminieren (für chemische Probleme ist die Ψ -Funktion meist eine Funktion von vielen tausend Variablen) und durch die einfache und operationell sinnvolle 1-Green-Funktion zu ersetzen. Die Spektralzerlegung dieser 1-Green-Funktion definiert die sogenannten Quasielektronen, die durch Orbitale beschrieben werden, welche mit den natürlichen Orbitalen eng verwandt sind. Quasielektronen sind individuell und lokalisiert; sie existieren genauso lange, als das betreffende Molekül existiert, und können als Aktualisierung der abstrakten, nicht-individuellen Elektronen betrachtet werden. In der Sprechweise der Renormalisierungstheorie (in einer renormalisierten Theorie sind alle unbeobachtbaren «nackten» Größen durch experimentell direkt meßbare Größen ersetzt) entsprechen die Quasielektronen den «dressed electrons», die nichtindividuellen Elektronen dagegen den experimentell nicht direkt zugänglichen «bare electrons». Vieles spricht nun dafür, daß die «Elektronen des klassischen Chemikers» den Quasielektronen der exakten 1-Green-Funktion entsprechen. Die klassischen Theorien der Chemie wären damit Approximationen zu der renormalisierten Version der molekularen Quantenmechanik und nicht zu der Hamiltonschen Formulierung. Für die Zukunft der Chemie mag es von Bedeutung sein, daß die renormalisierte Quantenchemie durchaus nicht in jedem Falle auf N Quasiteilchen vom Fermi-Typus führen muß; für solche Moleküle ist dann eine klassische Beschreibung durch « N Elektronen» nicht mehr möglich, und es wären ganz ungewöhnliche Eigenschaften (wie makroskopische Quanten- und Ordnungseffekte) zu erwarten. Supraleitende Metalle gehören etwa zu dieser ungewöhnlichen Klasse, jedoch sind bis heute keine molekularen Supraleiter bekannt. Von der Quantenmechanik aus ist kein Grund evident, warum nichtklassische Moleküle nicht realisierbar sein sollten. Ebenso wenig wissen wir, ob im biologischen Bereich wirklich alle Moleküle klassisch, d. h. von Quasielektronentypus, sind.

Autoreferat

¹ K. R. POPPER, *Conjectures and Refutations*, Routledge & Kegan Paul, London 1963.

125 Jahre Aargauischer Apothekerverein

Prof. Dr. K. MÜNZEL (Galenische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Der Einfluß der Arzneiform auf die Arzneimittelwirkung.*

Die therapeutische Wirkung eines Arzneistoffes hängt zwar in erster Linie von seiner chemischen Struktur ab; sie kann aber durch die Arzneiform, in der das Pharmakon dargereicht wird, entscheidend verändert und beeinflusst werden. Dafür sind nicht nur die Natur und Menge der Hilfsstoffe verantwortlich, die zugesetzt werden müssen, damit ein Arzneipräparat (z.B. eine Tablette, eine Injektionslösung, eine Salbe) überhaupt hergestellt werden kann, sondern auch die variablen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Arzneistoffes selbst und die der ganzen Zubereitung.

Durch die Änderung des Applikationsortes eines Pharmakons wird ein verschiedenartiger Wirkungsablauf erreicht. Wird der Arzneistoff als Injektionslösung in die Vene eingespritzt, so setzt die Wirkung rasch ein, klingt aber auch rasch wieder ab. Nach einer intramuskulären Injektion setzt die Wirkung später ein, hält dafür jedoch länger an. Nach oraler Verabreichung als Pulver, Tablette oder Dragée muß der Arzneistoff zuerst aus dem Magen-Darm-Kanal absorbiert werden, bevor seine Wirkung fühlbar wird. Wird die Tablette mit einer magensaftresistenten Hülle überzogen, so läßt sich eine später einsetzende Wirkung herbeiführen. In einem Suppositorium, rektal verabreicht, wirken manche Arzneistoffe sehr rasch, andere hinwiederum nur mit Verzögerung und unsicher.

Durch verschiedene Applikationsmethoden, die durch besondere, vom Apotheker ausgearbeitete und hergestellte Arzneizubereitungen ermöglicht werden, läßt sich somit der Wirkungsverlauf eines Arzneimittels in weiten Grenzen variieren. In den letzten Jahren hat man jedoch begonnen, der Frage nachzugehen, ob eine bestimmte Dosis einer Arzneisubstanz in einer bestimmten Arzneiform (z.B. einer Tablette) immer gleich wirke, selbst wenn die Tablette verschieden zusammengesetzt, anders hergestellt und von verschiedener Herkunft sei. Es stellte sich heraus, daß es zahlreiche Arzneistoffe gibt, deren Absorption im Körper sehr stark durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffes selbst und durch diejenigen der Zubereitung beeinflusst wird. Dazu gehören

- die Form des Salzes, Esters oder Komplexes, in welcher der Arzneistoff vorliegt,
- der physikalisch-chemische Zustand des Arzneistoffes (z.B. Kristallmodifikationen, amorpher Zustand, Partikelgröße und -oberfläche),

- die An- oder Abwesenheit von günstigen oder ungünstigen Hilfsstoffen,
- der Aufbau und die Zusammensetzung der Arzneizubereitung,
- das pharmazeutische Verfahren, nach welchem die Zubereitung hergestellt wird.

Es genügt deshalb nicht, daß eine Vorschrift nur präparativ ausgearbeitet ist, sondern sie muß auch klinisch auf ihre Wirkung überprüft werden. Dabei ist sorgsam darauf zu achten, inwieweit therapeutische Streuungen der Zubereitung selbst oder den physiologischen Schwankungen im menschlichen Organismus zuzuschreiben sind.

Aus diesen Erkenntnissen hat man andererseits gelernt, Arzneizubereitungen auf galenischem Wege so zu gestalten, daß ein bestimmter gewünschter Verlauf der Arzneistoffabgabe im Körper zustande kommt. Meist wird eine *verlängerte Wirkung des Arzneistoffs* zu erreichen versucht. Solche Depot- oder Retardzubereitungen sind schon seit längerer Zeit bei den parenteralen Injektionspräparaten bekannt, wo je nach der Zusammensetzung des Präparates eine tage- und wochenlange Wirkungsverlängerung nach einer *einzigsten* Injektion möglich ist. Die Herstellung oraler Kapseln, Tabletten und Dragées mit verlängerter Wirkung ist hingegen jüngerer Datums; wegen der Peristaltik des Magen-Darm-Kanals läßt sich hier für höchstens acht bis zwölf Stunden eine Wirkungsverlängerung erreichen.

An zahlreichen Beispielen aus der Forschung und Praxis wird gezeigt, wie der Apotheker durch präparative und technologische Maßnahmen die Arzneistoffwirkung beeinflussen kann, wobei aber der endgültige Entscheid über die geeignete Formel sich nur in Gemeinschaftsarbeit mit dem Chemiker, Pharmakologen und Kliniker fällen läßt.

Eine anfänglich befriedigende Wirkung einer Arzneizubereitung geht verloren, wenn diese nicht haltbar ist und wenn mit der Zeit ihre Wirkung zurückgeht oder verschwindet. Eine Arzneizubereitung muß deshalb zusätzlich noch stabil sein, eine Forderung, die in erhöhtem Maße für pharmazeutische Spezialitäten gilt, die jahrelang im Handel sind und in klimatisch ungünstige Länder exportiert werden. Deshalb hat der Apotheker auch die Aufgabe, in strengen Kontrolltesten die Haltbarkeit derjenigen Zubereitungen zu belegen, die nicht wie ein vom Arzt *ex tempore* verschriebenes Magistralrezept rasch aufgebraucht werden, sondern längere Zeit lagern.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Zentralafrika

Nach dem am 15. Januar 1965 veröffentlichten Gesetz Nr. 64-52 vom 2. Dezember 1964 (Finanzgesetz 1965) ist nun auch bei der Einfuhr von Parfüms, Hautpflege- und Schönheitsmitteln eine Taxe de consommation zu entrichten.

Syrien

Am 18. März 1965 ist das Communiqué Nr. 314 des Devisenamtes in Kraft getreten. Darnach können die syrischen Importeure nicht mehr Devisen zur Bezahlung von Waren auf dem freien Markt erwerben, die auf Grund von Einfuhrlicenzen

mit Devisenzuteilung zum offiziellen Kurs eingeführt worden sind. Nur in Ausnahmefällen werden Genehmigungen zur Verwendung freier Devisen für Einfuhren erteilt, die mit Devisen des offiziellen Marktes zu bezahlen sind.

Uruguay

Gemäß einem Regierungserlaß vom 18. März 1965 sind bis zum 30. November 1965 u. a. Arzneien und Arzneirohstoffe, deren Einfuhr mit nicht mehr als 30% Recargo belastet ist, von allen Zoll- und sonstigen Einfuhrabgaben sowie auch von der Steuer auf Auslandsüberweisungen befreit.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1965, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	März 1965	Total I. Quartal 1965	März 1964	Total I. Quartal 1964	März 1965	Total I. Quartal 1965	März 1964	Total I. Quartal 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3203	9056	2591	7827	15168	43825	13295	37650
Organische chemische Erzeugnisse	29	70911	187886	55604	162949	49569	138325	34589	107660
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	42616	126474	33190	102802	8373	22455	7100	20528
Düngemittel	31a	161	302	291	377	2671	9216	2495	8618
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	52840	156289	49862	148551	12085	35347	9932	27853
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	9962	27455	7719	21314	5958	15196	4669	13010
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4877	14138	4478	12976	3740	9725	3193	8473
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	648	1536	759	2110	1480	4139	1057	3133
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	183	652	171	608	352	1029	285	1046
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	20	54	9	24	510	1194	395	1081
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	15277	38019	14694	37226	8837	22982	5981	17514
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	12539	33571	9877	29822	25047	68560	19571	57227
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3568	10212	4658	11207	15572	43266	14757	42892
Total		216805	605644	183903	537793	149362	415259	117319	346685

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 17,9 % + 12,6 %

+ 27,3 % + 19,8 %

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 1510.01, 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

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im März 1965, kumulativ für Januar – März 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total I. Quartal 1965	März 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total I. Quartal 1964
Maschinen und Apparate	224 683	21,0	641 228	208 548	23,0	597 892
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	62 607	5,8	168 754	51 239	5,6	150 293
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	48 796	4,6	126 881	38 630	4,2	110 627
Diverse Fahrzeuge	5 760	0,5	14 514	4 378	0,5	14 751
Diverse Metalle	68 559	6,4	177 744	51 585	5,7	142 379
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	49 781	4,7	110 829	24 310	2,7	75 185
Uhren	142 039	13,3	365 449	123 046	13,6	328 839
Chemische Erzeugnisse	216 805	20,3	605 644	183 903	20,3	537 793
Textilien*	118 545	11,1	336 191	105 755	11,6	318 934
Erzeugnisse übriger Industrien	131 024	12,3	363 273	116 436	12,8	320 375
Total	1 068 599	100,0	2 910 507	907 830	100,0	2 597 068

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 17,7 %

+ 12,1 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total I. Quartal 1965	März 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total I. Quartal 1964
Maschinen und Apparate	161 244	11,3	386 394	155 745	12,4	426 854
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	64 897	4,5	170 892	52 171	4,1	157 316
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	25 247	1,8	68 250	22 167	1,8	64 513
Diverse Fahrzeuge	155 178	10,8	374 637	143 145	11,4	432 395
Diverse Metalle	179 315	12,5	508 308	129 437	10,3	395 429
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	45 657	3,2	123 935	35 512	2,8	100 211
Uhren	5 976	0,4	16 223	4 445	0,3	13 045
Chemische Erzeugnisse	149 362	10,4	415 259	117 319	9,3	346 685
Textilien*	140 303	9,8	399 024	130 581	10,4	392 642
Erzeugnisse übriger Industrien	504 586	35,3	1 379 837	467 583	37,2	1 424 624
Total	1 431 765	100,0	3 842 759	1 258 105	100,0	3 753 714

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 13,8 %

+ 2,4 %

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionsi

Carbene Chemistry. Von W. KIRMSE mit Beiträgen von H. M. FREY, P. P. GASPAR und G. S. HAMMOND. Organic Chemistry, a Series of Monographs, Band I. VIII + 302 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 9.50. – Unter den Neuerscheinungen in der chemischen Literatur der letzten Jahre nehmen die fortlaufend erscheinenden Buchreihen einen festen Platz ein. In ihnen erscheinen relativ knappe Zusammenfassungen über neue Ergebnisse auf speziellen Gebieten. Inzwischen haben jedoch viele Gebiete, nicht nur der organischen Chemie, eine derartige Ausdehnung erfahren, daß es schwierig ist, anhand einer solchen Zusammenstellung einen Überblick über ein bestimmtes Thema zu gewinnen. Es ist daher zu begrüßen, wenn einzelne, fest umrissene Gebiete in erweitertem Rahmen dargestellt werden. – In der vorliegenden Monographie, dem ersten Band einer Reihe, gibt der Autor einen Überblick über den heutigen Stand der Carbenchemie. Durchweg verwendet er den Begriff «Carben» für diese instabilen und elektrophilen Zwischenprodukte mit einem Kohlenstoff, der zwei kovalente Bindungen und zwei nichtbindende Elektronen besitzt. Dem steht jedoch die Regel des IUPAC-Nomenklaturausschusses entgegen, die für instabile Radikale der Struktur =C: die Endung -ylen vorsieht. Der Reihe nach werden Herstellungsmethoden sowie Einschub- und Additionsreaktionen von Methyl-, Alkyl-, Aryl-, Olefin-, Acetylen- und Carboalkoxycarbene behandelt. Im Abschnitt über Ketocarbene nimmt die Wolffsche Umlagerung einen breiten Raum ein. Es folgen Kapitel über Halogen-carbene, Carbene mit α -Heteroatomen und Di-carbene. Die experimentellen Ergebnisse und präparative Anwendungen stehen dabei deutlich im Vordergrund. Theoretische Gesichtspunkte der Carbene, wie Energieinhalt, Struktur und elektronischer Zustand, werden in zwei Beiträgen von H. M. FREY sowie P. P. GASPAR und G. S. HAMMOND am Schluß des Buches erörtert. Die einzelnen Abschnitte sind klar und übersichtlich angeordnet, und die über 800 Zitate (bis Ende 1963) ermöglichen das Auffinden von Originalliteratur. Autoren- und Sachverzeichnis ergänzen den Text, der erfreulich wenige Druckfehler enthält. – Durch das Zusammenwirken der vier Fachleute erhält der Leser einen ausgezeichneten Überblick über das Gesamtgebiet der Carbene, das heute in seiner praktischen und theoretischen Bedeutung an die der Carbanionen und Carbo-niumionen heranreicht.

R. Keese

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Herausgegeben von E. MÜLLER unter Mitwirkung von O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. Band XII, Teil 2: Organische Phosphor-Verbindungen 2. Bearbeitet von K. SASSE. 4., völlig neu gestaltete Auflage. LXXXVII

+ 1131 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1965. Gebunden DM 280,– (Vorbestellpreis DM 252,–). – Le présent volume constitue la seconde et dernière partie du tome XII de cette encyclopédie des méthodes de la chimie organique. Si le volume XII/1 était consacré aux composés organophosphoriques proprement dits (substances avec des liaisons P-C), le volume sous revue est consacré aux dérivés organiques (notamment esters et amides) des oxacides et thio-acides du phosphore. Compilé avec le soin et la précision qui caractérisaient déjà le premier volume (voir *Chimia* 18 [1964] 192), le volume XII/2 constitue comme son prédécesseur un guide sûr dans les très nombreux travaux qui ont été faits dans ce domaine. Grâce au concours de l'industrie allemande, de nombreux renseignements non publiés, obtenus dans des laboratoires de recherche de l'industrie, ont pu être fournis au lecteur, ce qui augmente encore l'utilité pratique de ce volume. D'après les références bibliographiques citées, l'auteur de cette magistrale compilation a dépouillé la littérature jusqu'en 1962 (ouvrage sorti de presse le 14 décembre 1964).

E. Cherbuliez

Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 1. Edité par M. GRAYSON et EDWARD J. GRIFFITH (Monsanto Chemical Co.). VIII + 262 pages. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Relié toile 90 s. – La chimie du phosphore est en train de prendre un essor extraordinaire. Cet essor porte à la fois sur la chimie organique où p.ex. le rôle des esters et des amides des acides phosphoriques se révèle d'une importance biochimique dont on est encore loin d'avoir découvert toute la portée, et sur la chimie minérale (acides polyphosphoriques simples et complexes; acides du phosphore de degré d'oxydation inférieur; composés avec des liaisons P-P, etc.). Les éditeurs se sont donc proposé de publier des articles d'ensemble sur des chapitres de la chimie du phosphore, choisis essentiellement en fonction de l'intérêt que présentent les progrès les plus récents dans ce vaste domaine. Le premier volume de cette utile série comporte les cinq chapitres suivants: Synthèse de dérivés organophosphoriques (avec des liaisons P-C) à partir du P élémentaire, par M. M. RAUHUT; Réactions de déplacement nucléophiles par l'action d'organomagnésiens et d'organolithiens sur les halogénures de phosphore, par K. DARRELL BERLIN, T. HOWARD AUSTIN, MELBERT PETERSON et M. NAGABHUSHANAN; Réactions de Michaelis-Arbuzov et réactions apparentées, par RONALD G. HARVEY et EUGENE R. DE SOMBRE; Oxacides inférieurs du P et leurs sels, par SHIGERU OBASHI; Phosphates condensés avec des anions d'autres oxacides, par SHIGERU OBASHI. – Il s'agit de mises au point en général à la fois très claires et très complètes, la littérature mondiale étant citée jus-

qu'au début de 1963, qui rendront d'excellents services aux chercheurs désirant se spécialiser dans un des domaines considérés. On peut regretter dans certaines de ces contributions quelques négligences dans le langage ou les représentations formulées; il vaut mieux ne pas qualifier d'équation un schéma de réaction dans lequel ni toutes les molécules entrant en réaction ni toutes celles qui se forment, sont mentionnées. Mais cet ouvrage est destiné à des chimistes déjà formés qui sauront corriger dans leur esprit des termes rappelant un peu le jargon de laboratoire, comme ils corrigeront des fautes d'impression comme Fe_3Cl qu'il faut lire: Fe_3Cl .

E. Cherbuliez

Metallurgische Analysen. Von J. MIKA. 843 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1964. Gebunden DM 61,-. – Das vorliegende Werk ist die neubearbeitete, deutschsprachige Fassung der 1958 in ungarischer Sprache erschienenen Monographie *Hüttenmännische Analysen*. Der Autor beschreibt im ersten Hauptteil Analysemethoden für die Metalle Eisen, Aluminium, Magnesium, Kupfer, Blei, Zinn, Zink und schließlich Silber und Silberlegierungen. Es kommen die bekannten photometrischen Methoden, potentiometrischen Titrationsverfahren und polarographischen Vorschriften zur Anwendung. Im zweiten Teil werden die Untersuchungsmethoden für Erze behandelt (Eisen- und Manganerze, Bauxit, Magnesit, Dolomit, Kalkstein, Kupfer-, Blei- und Zinkerze). Das Buch soll als Handbuch im Hüttenlaboratorium Verwendung finden; dem Studierenden des Hüttenwesens soll es als Leitfaden dienen können. Über die Herkunft der beschriebenen Methoden und Verfahren wird keine Auskunft gegeben, man vermisst auch jegliche Literaturangabe.

P. Urech

Structure and Function in Biological Membranes, Vol. 1. Von J. L. KAVANAU. XIV + 321 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1965. Gebunden \$ 10.95. – Der Autor dieses in seinem ersten Band weitausholenden Werkes, J. L. KAVANAU, ist Zoologe und arbeitet in erster Linie über innerzelluläre Strömungen und amoeboiden Bewegungen von Zellen. Daraus auf eine einseitige biologische Abhandlung zu schließen, wäre jedoch falsch, erläutert doch der Autor in dem vorliegenden Buch sehr weitgehend die wichtigsten fundamentalen physikalischen und physikochemischen Phänomene welche zum Verständnis von Phasengrenzen und Membranen schlechthin notwendig sind. Er scheut sich nicht, in einzelnen Gebieten sehr weit in die allgemeine physikalische Chemie einzudringen, dort etwa, wo er in über fünfzig Seiten die Struktur des Wassers nach den neusten Erkenntnissen abhandelt. Ein weiteres ausgedehntes Kapitel widmet der Verfasser den monomolekularen Schichten, begonnen bei den Kohlenwasserstoffen über Alkohole und Fettsäuren bis zu den Proteinen. Ausgesprochen theoretisch und sehr anspruchsvoll ist das erste Kapitel über die Entstehung und die Eigenschaften von Micellen, wo speziell den elektrischen und thermodynamischen Fragen ein breiter Raum zugeordnet ist. – Der mehrheitlich chemisch orientierte Leser vermisst in dieser Darstellung vielleicht doch ein Kapitel über die neuern Erkenntnisse der chemischen Zusammensetzung biologischer Membranen, denn auf diesem Gebiet sind in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt worden. Man denke dabei etwa an die Erythrocytenmembran oder an Bakterienzellwände. Auch der immunologische Aspekt der Zellmembran (Gruppensubstanzen, Rezeptoren) ist in diesem Band praktisch unberücksichtigt geblieben, was z.B. von Immunochemikern sicher bedauert wird. – Das Buch ist offensichtlich von einem ausgezeichneten Fachmann für biophysikalische und physikalisch-chemische Fragestellungen geschrieben worden, der sich in erster Linie an seine Fachkollegen wendet. Aber auch Biochemiker, Biologen und Mediziner, welche in irgendeiner Form mit Zellmembranen zu tun haben, werden äußerst interessante Aspekte finden, wenn auch der eine oder andere wesentliche Kapitel vermissen oder zu wenig ausführlich behandelt finden wird. – Der zweite Band des Werkes wird sich speziell mit der Dynamik von biologischen Membranen, dem eigentlichen Spezialgebiet des Autors befassen, d. h. mit der Protoplasmaströmung, der Kontraktion und Expansion von Membranen, der amoeboiden Bewegungen und dem aktiven Transport.

P. Zahler

The Precession Method in X-Ray Crystallography. Von M. J. BUEGER. XVI + 276 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 102 s. – Die Präzessionsmethode wurde in den dreißiger Jahren von BUEGER entwickelt und hat sich seither zu einem äußerst nützlichen Hilfsmittel der Kristallstrukturforschung entwickelt. Eine erste Monographie erschien 1944. Jetzt hat es der Autor unternommen, uns eine ausführliche Darstellung der Methode zu geben. Die behandelten Kapitel sind: 1. Historical introduction,

2. Invariant Laue cones, 3. Theory of reciprocal-lattice photography, 4. The Mark II precession instrument, 5. The use of the precession apparatus, 6. The geometrical interpretation of precession photographs, 7. Errors in satisfying the generalized Jong-Bouman condition, 8. Orientation errors, 9. Cone-axis photographs, 10. Intensity determination, 11. The Lorentz factor, 12. Absorption, Literature, Heating and cooling techniques, Index. – Das Buch eignet sich in gleicher Weise als Lehrbuch wie als Handbuch im Laboratorium; der Stil ist klar und einfach. Papier und Ausstattung des Buches sind vorzüglich; der Preis leider etwas hoch.

W. Nowacki

Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods. Von N. D. CHERONIS and T. S. MA. XXVI + 696 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 188 s. – Im vorliegenden Werk wird die quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen behandelt, welche insbesondere bei der Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen eine wesentliche Rolle spielt. Die quantitative Erfassung funktioneller Gruppen ist aber auch für die Analyse von Verbindungen mit bekannter Struktur von Bedeutung, indem sie die Identifizierung einer Substanz erleichtern oder die Ermittlung der genauen Zusammensetzung einer Mischung ermöglichen kann. – Die Verfasser zeigen in eindrucklicher Weise, wie zuverlässige analytische Daten mit einem minimalen Aufwand an Substanz zu erhalten sind. Ein großer Teil der aufgeführten Semimikro- und Mikromethoden wurde in langjähriger Arbeit von Doktoranden und fortgeschrittenen Studierenden überprüft. – Das Buch ist in drei Hauptabschnitte gegliedert. Im ersten Teil (101 Seiten) befassen sich die Autoren mit den Grundprinzipien der Bestimmung funktioneller Gruppen, wobei u. a. auch die Laboratoriumstechnik des Mikroanalytikers zur Sprache kommt. – Im zweiten Teil (375 Seiten) werden die zur quantitativen Erfassung von etwa 100 funktionellen Gruppen verfügbaren Methoden in Form eines Überblicks kritisch beleuchtet. Wohl stehen die chemischen Verfahren im Mittelpunkt der Betrachtungen, doch werden, wenn auch nur in beschränktem Maße, auch physikalische Methoden, wie z.B. die IR- und UV-Spektroskopie sowie die Polarographie, berücksichtigt. Sehr nützlich sind die zahlreichen Hinweise auf die Originalliteratur. – Der dritte und letzte Teil des Buches (147 Seiten) enthält 52 detaillierte Vorschriften zur quantitativen Erfassung funktioneller Gruppen. Zuerst werden Bestimmungen besprochen, die mit der normalen Einrichtung eines analytischen Laboratoriums durchführbar sind, und anschließend erfolgt die Behandlung von Verfahren, welche spezielle Apparaturen erfordern. – Jeder Hauptabschnitt enthält übersichtliche Tabellen, die das bequeme Auffinden der verschiedenen Funktionen und der entsprechenden Bestimmungsmethoden ermöglichen. Das Werk ist klar aufgebaut und vorzüglich ausgestattet. In diesem Zusammenhang sei noch besonders auf die zahlreichen Abbildungen von Apparaturen hingewiesen. Das ausgezeichnete Buch wird sicher nicht nur dem fortgeschrittenen Studierenden, sondern auch dem in der Forschung tätigen Chemiker gute Dienste leisten.

M. Sahli

Advances in Protein Chemistry, Vol. 19. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL und F. M. RICHARDS. VIII + 408 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.50. – Der neue Band in der Reihe der jährlich erscheinenden *Advances in Protein Chemistry* ist zwei Themen gewidmet: den Sauerstoff übertragenden Proteinen Hämoglobin und Myosin und der Thermodynamik mehrkomponentiger Lösungen. Die Struktur der beiden Proteine ist in den letzten Jahren weitgehend geklärt worden. Nicht nur ist ihre Aminosäuresequenz bestimmt worden, sondern auch ihre Tertiär- und Quaternärstruktur. G. BRAUNITZER und Mitarbeiter berichten hierüber im 1. Kapitel. Er war selbst maßgebend an der Untersuchung der Aminosäurefolge beteiligt. Im 2. Kapitel diskutiert die Verfassergruppe von A. ROSSI-FANELLI die Beziehungen zwischen Struktur und Funktion des Hämoglobins und Myoglobins. Der 3. Aufsatz von J. WYMAN jr. ist mit "Linked functions and reciprocal effects in hemoglobin: A second look" betitelt. Er bespricht die Kinetik des Bindungsgleichgewichts zwischen Hämoglobin und mehreren Liganden, wie O_2 , CO_2 , CO usw., vom theoretischen Gesichtspunkt aus und interpretiert experimentelle Ergebnisse. E. F. CASSADA und H. EISENBERG haben das Kapitel über die thermodynamische Analyse von Mehrkomponentensystemen geschrieben. Die theoretische Abhandlung befaßt sich mit dem osmotischen Druck, der Lichtstreuung und dem Sedimentationsgleichgewicht wäßriger Lösungen, die neben Polyelektrolyten niedermolekulare Salze enthalten, wie sie in biologischen Systemen vorliegen. Die ersten Kapitel des Bandes werden den Biochemikern ansprechen und ihm eine Übersicht über den neuesten Stand der Struktur- und Funktionsaufklärung am Hämoglobin

globin vermitteln. Die beiden letzten Kapitel richten sich mehr an den Physiko-Chemiker, indem sie theoretische Aspekte behandeln, wobei mathematische Formulierungen reichlich gebraucht werden müssen.

P. v. Tavel

Lehrbuch der organischen Chemie. Von W. I. LANGENBECK. 20., neu bearbeitete Auflage. XVII + 584 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1964. Gebunden DM 16,-. – In den 27 Jahren seit dem Erscheinen der 1. Auflage dieses Buches hat die organische Chemie nicht nur eine enorme Breitenentwicklung erlebt, sondern eine grundsätzliche Veränderung ihrer Gesichtspunkte. Diese Entwicklung ist in dem vorliegenden Buch leider nicht berücksichtigt worden. Das Buch ist streng nach der klassischen Systematik der organischen Verbindungen aufgebaut mit Ausnahme eines von W. PRITZKOW verfaßten Kapitels «Elektronentheorie der organisch-chemischen Reaktionen». Es ist auch unverständlich, daß der Autor ganz bewußt keinen besonderen Abschnitt den makromolekularen Verbindungen widmet, so daß die für alle makromolekularen Verbindungen gemeinsamen und charakteristischen Eigenschaften nirgends klar zum Ausdruck kommen.

H. Zollinger

Progress in Physical Organic Chemistry. Herausgegeben von S. G. COHEN, S. STREITWIESER jr. und R. W. TAFT. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Band: I IX + 411 Seiten, gebunden 115 s., Band II: IX + 439 Seiten, gebunden 120 s. – Kurz nach dem Erscheinen der Buchreihe *Advances in Physical Organic Chemistry*, welche V. GOLD in London herausgibt, ist eine entsprechende Serie, die von Amerikanern betreut wird, erschienen. Sie ist grundsätzlich ähnlich aufgebaut, indem Fachleute in zusammenfassenden Artikeln über die neuere Entwicklung von bestimmten Gebieten der physikalisch-organischen Chemie berichten. Die vorliegenden zwei Bände enthalten Arbeiten über folgende Gebiete: Band I: Ionisationspotentiale in der organischen Chemie (A. STREITWIESER), nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen (S. D. ROSS), Ionisations- und Dissoziationsgleichgewichte in Lösungen in flüssigem SO_2 (N. N. LICHTIN), sekundäre Isotopeneffekte (E. A. HALEVI), quantitative Vergleiche von schwachen organischen Basen (E. M. ARNETT). Band II: Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit von Methylen (J. A. BELL), Mechanismus und Katalyse einfacher Carbonylreaktionen (W. P. JENCKS), Carboniumionen (N. C. DENO), theoretische Deutungen der Hammett- und davon abgeleiteten Beziehungen (S. EHRENSON), elektrophile aromatische Substitution (E. BERLINER), über Prüfung von Beziehungen zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit (C. D. RITCHIE und W. F. SAGER). Neben Problemkreisen, die bereits an verschiedenen Orten zusammenfassend behandelt wurden, enthalten diese beiden Bände willkommene Darstellungen von aktuellen Gebieten, über die noch keine entsprechenden Darstellungen existieren. Dazu gehört z. B. die kritisch und anregend geschriebene Diskussion über die Ursache sekundärer Isotopeneffekte. Auch Artikel, die in den meisten mechanistischen Monographien eingehend behandelt werden, sind hier in neuartiger und zum Teil origineller Weise dargestellt, z. B. die Diskussion von JENCKS über Carbonylreaktionen. Obschon es grundsätzlich zu bedauern ist, daß nun eine britische und eine amerikanische Buchreihe über das gleiche Gebiet herausgegeben wird, zeigen diese Bände, daß derartige Darstellungen nützlich sind und genügend Problemkreise existieren, die sich für solche Buchreihen eignen.

H. Zollinger

Crystal Structures, Vol. 2. Von R. W. G. WYCKOFF. Second Edition. VIII + 588 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 180 s. – In diesem 2. Band sind die Kapitel V, VI und VII vereinigt, mit der Beschreibung folgender Strukturen: V. $R_n X_m [R_2 X_3, R X_3, R X_4, R_3 X_4, R_m X_5, R_n X_m (m \geq 6)]$, VI. $R (MX_2)_n$ und VII. $R_n (MX_3)_p [R M X_3, R_n (MX_3)_m]$. Die Bibliographien sind vollkommen neu bearbeitet und berichtigt worden. Ein Register der Namen aller beschriebener Strukturen und ein Formelregister tragen wesentlich zur leichteren Benutzbarkeit dieser wertvollen und kritischen Zusammenstellung der vollständig bestimmten Kristallstrukturen bei.

W. Nowacki

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et biomatologique, treizième série: *Les colorants naturels et de synthèse à l'usage pharmaceutique et alimentaire*. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER et P. MALANGEAU. 236 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Broché 66 F. – Contrairement aux publications précédentes qui traitaient plusieurs sujets différents, le présent ouvrage constitue une monographie concernant les colorants alimentaires et pharmaceutiques. L'ouvrage comprend trois parties d'inégale importance: 1. *Colorants de synthèse* (J. A. GAUTHIER, F. PELLERIN, J. L. KIGER, J. G. KIGER). Cette première partie, très étendue, traite les colorants

artificiels admis en France ainsi que ceux qui sont prévus par la législation européenne. Pour chaque substance sont indiqués la constitution, les propriétés générales, les essais d'identification (tests chimiques, chromatographie, spectrophotométrie) et la méthode de dosage du colorant pur dans un produit commercial. 2. *Colorants naturels* (J. L. KIGER et J. G. KIGER). Cette deuxième partie, également très étendue, concerne les colorants naturels organiques autorisés. Pour chaque colorant ou chaque groupe de colorants sont indiqués des renseignements généraux sur leur origine, leur constitution et leur emploi pratique, suivis de méthodes d'identification et de contrôle de la pureté. 3. *Colorants minéraux* (J. L. KIGER et J. G. KIGER). Cette troisième partie, beaucoup plus restreinte que les deux premières, traite les colorants minéraux autorisés, soit l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, l'outremer, les laques insolubles des colorants synthétiques, la terre d'ombre brûlée et les noirs de carbone. Cette monographie, richement documentée, est appelée à rendre d'éminents services à l'analyste chargé de contrôler la pureté d'un échantillon commercial ou d'identifier un colorant dans une denrée alimentaire ou une préparation pharmaceutique.

R. Brochon

Handbook of Analytical Chemistry. Von L. MEITES. 1778 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1963. Gebunden £ 18 8s. – Das von LOUIS MEITES herausgegebene Buch enthält Beiträge von rund 150 Fachgelehrten. Die in Form von Tabellen präsentierten Beiträge sind in zwei Gruppen unterteilt. In einem ersten Teil finden wir Analysenverfahren nach methodischen Gesichtspunkten geordnet. Wesentliche Abschnitte betreffen: qualitative Nachweisreaktionen, Gravimetrie, Volumetrie, Gasanalyse und schließlich optische, elektrometrische und biologische Verfahren. Der zweite Teil richtet sich an den Leser, der sich mit der Untersuchung spezieller Stoffe zu befassen hat. Wenn auch keine Vollständigkeit angestrebt worden ist, so finden sich doch die Standardprüfverfahren einer großen Zahl technisch wichtiger Produkte. – Die Darstellung ist durchwegs knapp. Erstaunlicherweise sind die stichwortartigen Hinweise meist völlig hinreichend und können als eigentliche Arbeitsvorschriften gewertet werden. In den wenigen Abschnitten, wo sich die Autoren notwendigerweise auf einen Überblick beschränken mußten, sind die erforderlichen Hinweise auf die Originalliteratur zweckmäßig eingefügt. Es ist bei der großen Zahl der Mitarbeiter verständlich, daß die Qualität der einzelnen Abschnitte etwas unterschiedlich ist. Während beispielsweise Grundlagen und Anwendungen der komplexometrischen Titration in einer Form präsentiert werden, die jeden Vergleich mit umfangreichen Monographien aushält, sind andere Abschnitte vielleicht etwas zu knapp gehalten. – Gesamthaft betrachtet bietet das Buch eine derartige Fülle von Informationen, daß sich die Anschaffung trotz des hohen Preises empfiehlt, und nicht nur das: MEITES *Handbook of Analytical Chemistry* ist ein Werk, das man nicht nur zur Vervollständigung der allgemeinen Bibliothek anschafft, sondern ein Buch, das seinen ständigen Platz im schmalen Bücherregal des Chemikers verdient.

Paul Schindler

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome XX, troisième fascicule: *Alliages Métalliques* (suite). Par P. PASCAL. L + 1208 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Cartonné toile 217 F. – Le tome XX du *Traité de Chimie Minérale* comprend trois volumes, plus de 3000 pages et 19000 références bibliographiques; c'est dire la somme considérable de données qu'il renferme. Le dernier fascicule vient de paraître, il est l'œuvre de 11 spécialistes et comprend entre autres les chapitres suivants: Alliages du fer (J. TALBOT), Alliages des métaux ferreux, manganèse, nickel, cobalt (E. JOSSE et P. CHEVENARD), Données complémentaires sur certains alliages ternaires (P. PASCAL), Compléments aux alliages des métaux de transition, réfractaires, alliages d'or (M. OSWALD), Alliages d'uranium et des transuraniens (R. LUCAS, J. DUBUISSON, P. BLUM, G. CABANE, A. ROBILARD), Alliages du thorium (M. OSWALD), Alliages des métaux des terres rares. – P. PASCAL a établi un répertoire des combinaisons définies formées par l'alliage de deux éléments (147 pages) ainsi qu'un répertoire des alliages décrits ou cités dans le tome XX. Les auteurs donnent deux tables des poids atomiques, l'une basée sur $O = 16$ et l'autre sur $C = 12$. – Comme ce tome est le dernier de ce remarquable traité et bien qu'il reste à sortir de presse le deuxième fascicule du tome VIII, le premier du tome II ainsi que celui des tomes XVII et XVIII qu'on nous promet pour très prochainement, la dernière partie de ce troisième fascicule renferme les errata et addenda de l'ensemble de l'ouvrage. – Nous regrettons que certaines bibliographies s'arrêtent déjà en 1958, mais nous retrouvons dans ce dernier fascicule les mêmes qualités que nous avons déjà maintes fois soulignées dans les révisions précédentes: soin de la présentation, énorme documentation, souci de clarté, de synthèse et de concision.

D. Monnier

How to Find Out in Chemistry. A Guide to Sources of Information. Von C. R. BURMAN. VIII + 220 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 17 s 6 d. – Das übersichtliche Büchlein von C. R. BURMAN unterscheidet sich insofern von früher erschienenen Übersichten über die Fachliteratur des Chemikers (DYSON, CRANE, MELLON, NOWAK u.a.), als es in einem ersten Kapitel ganz allgemein über das Chemiestudium und die beruflichen Möglichkeiten für Chemiker in England und den USA orientiert. Es vermittelt dann grundlegende Kenntnisse über die wichtigsten englischen und amerikanischen allgemeinen und wissenschaftlichen Bibliotheken und Biographien und behandelt erst anschließend die eigentliche chemische Literatur. Den Übersichten über die verschiedenen Zeitschriftengattungen und Referateorganen folgen Kapitel, in denen die Standardwerke und die Spezialliteratur der einzelnen chemischen Disziplinen kurz erläutert werden. Wertvoll sind auch die Hinweise auf wissenschaftliche Gesellschaften und Fachverbände (in England und den USA) sowie auf amtliche Publikationen und Patentschriften als weitere nützliche Informationsquellen. Etwa dreißig Faksimiledrucke aus Handbüchern und Referatezeitschriften geben einen unmittelbaren Eindruck über den Charakter dieser für den Chemiker wichtigsten Literatur. Das Büchlein ist eine nützliche Orientierung für Lehrer und Berufsberater, gleichzeitig aber auch ein Hilfsmittel für rationelles chemisches Literaturstudium.

H. Zschokke

Chemistry and Beyond. A selection from the writings of the late Professor F. A. PANETH. Von H. DINGLE, G. R. MARTIN und EVA PANETH. XXII + 285 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 45 s. – FRIEDRICH ADOLF PANETH (1887, Wien – 1958, Mainz) erhielt seine chemische Ausbildung am Institut für Radiumforschung in Wien, arbeitete dann mit SODDY und RUTHERFORD zusammen und wurde nach kurzen Aufenthalten in Prag, Hamburg und Berlin an die Universität nach Königsberg als Ordinarius berufen. Der Nationalsozialismus unterbrach aber abrupt die begonnene Karriere. PANETH siedelte mit seiner Familie nach England über, wo er während sechs Jahren am Imperial College of Science and Technology in Kensington arbeitete und 1939 auf den Lehrstuhl für Chemie nach Dunham berufen wurde. Nach seinem altershalber erfolgten Rücktritt übernahm er 1952 in der Eigenschaft als Direktor das Max-Planck-Institut in Mainz. PANETHS Biographie läßt erkennen, daß wir es mit einem außergewöhnlichen Menschen zu tun haben. Er hatte die seltene Gabe, auch schwierige naturwissenschaftliche Probleme einfach und klar darzustellen, so daß sie auch vom Nichtspezialisten gelesen und verstanden werden konnten. Seinem Charakter und seinem geistigen Habitus entsprechend hat sich PANETH nicht nur mit den Spezialproblemen seiner Wissenschaft abgegeben. So lieferte er zur Geschichte der Chemie eine respektable Zahl höchst origineller Beiträge, worin er oft unbekannt gebliebene oder in Vergessenheit geratene Forscher wieder ans Licht zog. Zeit lebenslang beschäftigte er sich intensiv mit der Altersbestimmung, der Herkunft und der Geschichte von Meteoriten, von denen er eine bedeutende wissenschaftliche Sammlung hinterließ. Daß er allen philosophischen Fragestellungen offen gegenüberstand, muß nicht besonders hervorgehoben werden. Der vorliegende Band *Chemistry and Beyond* bringt eine Zusammenfassung der wichtigsten Publikationen von F. A. PANETH, die seine Freunde sorgfältig ausgewählt und zum Teil ins Englische übersetzt haben. Die Auswahl ist bemerkenswert gut getroffen, indem besonders die Themen «History of Chemistry», «Meteorites», «Thomas Wright and Immanuel Kant», «A Genuine Copy of the De Alchimia of Albertus Magnus» und «Goethe's Scientific Background» usw. dem Wissenschafter wie dem Menschen F. A. PANETH am besten entsprechen. Das vorzüglich ausgestattete Buch kann allen Freunden der Chemie «and Beyond» empfohlen werden.

E. Rey

Fracture Processes in Polymeric Solids. Phenomena and Theory. Von B. ROSEN. XIV + 835 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 207 s. – In dem vorliegenden Werk von BERNARD ROSEN berichten eine Reihe von Spezialisten (J. P. BERRY, A. CHARLESBY, R. F. FEDORS, P. H. GEIL, J. J. GILVARRY, J. W. S. HEARLE, C. C. HSIAO, H. H. G. JELLINEK, S. KATZ, A. KOBAYASHI, R. F. LANDEL, E. J. MERCADO, S. B. NEWMAN, J. R. M. RADOK, M. REINER, B. ROSEN, K. SAITO, A. V. TOBOLSKY und I. WOLOCK) über Bruchvorgänge in festen Polymeren durch nichtchemische Einflüsse nach phänomenologischen und theoretischen Gesichtspunkten. An Gläsern, Kautschuken, Leder und anderen natürlichen oder synthetischen Produkten werden die elastischen, nichtelastischen sowie die optischen Eigenschaften (Trans-

parenz usw.) untersucht. Zusammenhänge zwischen dem mechanischen Verhalten und dem molekularen Aufbau werden diskutiert und zu erklären versucht. Die behandelten Gebiete umfassen Sprödigkeit, Ermüdungsbrüche, visko-elastisches Verhalten, Deformationserscheinungen in Einzelkristallen und semikristallinen Polymeren sowie das Fließverhalten, den kalten Fluß und das Kriechverhalten. Außerdem werden der unelastische Bruch, die Bruchfläche, Bruchfestigkeit, Morphologie der Bruchfläche und der Einfluß der Bestrahlung auf die physikalischen Änderungen behandelt. Alle den Bruchprozeß betreffenden Theorien sind erwähnt und durch praktische Versuche illustriert. – Für jeden, der sich mit dem Phänomen des Bruchverhaltens von Polymeren beschäftigen muß, vor allem für den Ingenieur, den Physiker und Kunststoffverarbeiter, ist das vorliegende Werk von großem Interesse. Druck und Ausstattung sind vorzüglich.

H. Hopff

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Nuclear and Radiochemistry.* Von G. FRIEDLANDER, J. W. KENNEDY und J. M. MILLER. Second Edition. XII + 585 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 68 s.
- Einführung in die praktische Biochemie für Studierende der Medizin, Pharmazie und Biologie.* Von H. AEBI. XII + 382 Seiten. Verlag Karger, Basel/New York 1965. Gebunden Fr. 58.–
- Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules. A Source Book. Papers of the Chicago Group 1949–1964.* Von J. R. PLATT et al. John Wiley, New York/London 1965. Broschiert 53 s., gebunden 84 s.
- Fundamentals of Physical Chemistry.* Von H. D. CROCKFORD und S. B. KNIGHT. Second Edition. XIV + 415 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 57 s.
- Catalysis and Chemical Kinetics.* Von A. A. BALANDIN et al. XII + 255 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 10.00.
- Advances in Photochemistry, Vol. 3.* Von W. A. NOYES, G. S. HAMMOND und J. N. PITTS. X + 286 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. X + 286 Seiten. Gebunden 94 s.
- Organikum – Organisch-Chemisches Grundpraktikum.* Von einem Autorenkollektiv. 4., durchgesehene Auflage. XVIII + 596 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964. Gebunden MDN 36.–
- Optical Rotary Power.* Von M. LOWERY. XIV + 483 Seiten. Dover Publications, New York 1964. Broschiert \$ 2.75.
- Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten.* Eine Anleitung zur einfachen qualitativen und quantitativen chemischen Analyse. Von ANNE-LIESE KRAUSE und A. LANGE. 199 Seiten. Verlag Hanser, München 1965. Gebunden DM 34.–
- Progress in Chemical Toxicology, Vol. 2.* Von A. STOLMAN. X + 416 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 14.00.
- Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. V: General Polysaccharides.* Von R. L. WHISTLER. XVI + 463 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 16.50.
- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 15.* Von D. D. ELEY, H. PINES und P. B. WEISZ. X + 355 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 15.00.
- Advances in Clinical Chemistry, Vol. 7.* Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 522 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 16.50.
- Methods in Hormone Research, Vol. IV: Steroidal Activity in Experimental Animals and Man, Part B.* Von R. I. DORFMAN. XII + 362 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 13.00.
- Einführung in die organische Chemie.* Von F. KLAGES. 2. Auflage. XVI + 572 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. Gebunden DM 32.–
- Cyclooctatetraen.* Von G. SCHRÖDER. Monographien zu Angewandter Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik, Nr. 73. VIII + 88 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 23.–
- Structure and Function in Biological Membranes, Vol. II.* Von J. L. KAVANAU. X + 438 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1965. Gebunden \$ 14.75.
- Introduction à l'emploi de rayonnements en chimie physique, Tome 1: Chéménement des particules chargées.* Von YVETTE CAUCHOIS und YVONNE HÉNO. 276 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1964. Broschiert 52 F.

- Dr. L. H. Baekeland. Von J. GILLIS. 139 Seiten. Herausgegeben von der Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en schone Kunsten van België. Brüssel 1965. Broschiert 525 fr.
- Schweizerisches Lebensmittelbuch. Erster Band: *Allgemeiner Teil*. Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. 5., völlig neu bearbeitete Auflage. XX + 857 Seiten. Verlag Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964. Gebunden Fr. 75.-.
- Symmetry in Chemistry*. Von H. H. JAFFÉ und M. ORCHIN. X + 191 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 42 s.
- International Review of Forestry Research*, Vol. 1. Von J. A. ROMBERGER und P. MIKOLA. X + 404 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13.00.
- The Statistical Analysis of Experimental Data*. Von J. MANDEL. XII + 410 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 90 s.
- Chemical Reactions of Polymers*. Von E. M. FETTES. High Polymers, Vol. 19. XXII + 1304 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 300 s.
- Bridged Aromatic Compounds*. Von B. H. SMITH. Organic Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 2. XII + 553 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 14.00.
- Fortschritte der Verfahrenstechnik*, Band 6. Herausgegeben von H. MIESSNER. XXIII + 1118 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 140,-.
- Advances in Protein Chemistry*, Vol. 20. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL und F. M. RICHARDS. XX + 369 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 14.50.

- Kunststoff-Taschenbuch* (SAECHTLING-ZEBROWSKI). Begründet von F. PABST. 16., völlig überarbeitete und erweiterte Ausgabe. Von H. J. SAECHTLING und W. ZEBROWSKI. 574 Seiten. Verlag Hanser, München 1965. Gebunden DM 22,-.
- Sekretion und Exkretion*. 2. wissenschaftliche Konferenz der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, 1964. Funktionelle und morphologische Organisation der Zelle. XII + 404 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Steif geheftet DM 58,-.
- Die Technik der oszillographischen Messungen*. Von R. KALVODA. X + 187 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1965. Gebunden MDN 29,30.
- Die komplexometrische Titration*. Von G. SCHWARZENBACH und H. FLASCHKA. Die chemische Analyse, Band 45. 5., völlig neu verfaßte Auflage. XVI + 339 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1965. Gebunden DM 53,-.
- Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*. Von P. CRABBE. XVI + 378 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1965. Gebunden \$ 12.95.
- Crystalline Olefin Polymers*, Part 1. Von R. A. V. RAFF und K. W. DOAK. High Polymers, Vol. XX. XIV + 1003 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 249 s.
- Histones and Other Nuclear Proteins*. Von H. BUSCH. XIV + 266 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 9.50.
- Principles of Surface Coating Technology*. Von D. H. PARKER. XVIII + 817 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 210 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Foronbrillantrot S-GL*

Als Ergänzung ihres Foron-Sortiments brachte die SANDOZ AG, Basel, einen neuen anthrachinoiden Dispersionsfarbstoff für Polyesterfasern, Foronbrillantrot S-GL*, auf den Markt. Der neue Farbstoff, der eine brillante, gelbstichige Nuance besitzt und sich besonders durch eine sehr gute Sublimierechtheit auszeichnet, ist zum Färben und Bedrucken von Polyesterfasern und deren Anteil in Fasermischungen geeignet. Foronbrillantrot S-GL* kann dank seiner guten Lichtechtheit für Rosatöne und – aufgrund guten Aufbauvermögens – auch für brillante dunkle Nuancen eingesetzt werden. Seine gute Dispersionsbeständigkeit erlaubt die Verwendung in sehr kurzen Flottenverhältnissen, wie sie beispielsweise beim Färben auf dem Jigger oder von Kreuzspulen üblich sind.

Mit seinen übrigen Echtheiten fügt sich Foronbrillantrot S-GL* sehr gut in die Foronreihe ein.

In der Continuefärberei kann das neue Produkt sowohl für das Thermofixier- und Pad-Roll-Verfahren auf Polyester/Cellulose-Mischgeweben als auch für das Thermofixierverfahren auf reinen Polyestergeräten verwendet werden. Auch hier ist die hohe Sublimierechtheit ein wesentlicher Vorteil.

Für die Fixierung von Drucken mit Foronbrillantrot S-GL* kann nach dem Dämpfverfahren mit Überdruck oder nach dem Thermofixierverfahren gearbeitet werden.

Musterkartennachträge:

- 4276 zur Musterkarte 1298, Foronfarbstoffe auf Polyesterfasern.
- 4277 zur Musterkarte 1395, Foronfarbstoffe, Polyesterdruck.
- 4280 zur Musterkarte 1440, Foron- und Solarfarbstoffe.
- 4281 zur Musterkarte 1441, Foron- und ® Sandothrenfarbstoffe.

® *Terasil* / ® *Cibacetscharlach 2GL mikrodispers Granulat*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine gelbstichige Scharlachmarke von sehr guter Lichtechtheit, sehr guter Sublimierechtheit und sehr guten Allgemeinechtheiten. Die Anwendung des Farbstoffs ist in der Färberei auf Polyester und deren Mischungen mit Wolle und Cellulose-

fasern sowie auf texturierte Polyamidfasern beschränkt. Im Druck ist der Einsatz auf Polyesterfasern, Triacetat und deren Mischungen mit Cellulosefasern möglich.

® *Cibanongrau FB Mikropulver granuliert für Färbung bzw. Mikrodispers Granulat*. Nuancenmäßig ist das neue Produkt ein blaustichiges Grau. Cibanongrau FB besitzt eine sehr gute Lichtechtheit, allgemein gute Naßechtheiten, sehr gute Hypochlorit- und Chlorit-echtheit und ist für den Buntbleichartikel geeignet. Das Produkt ist ein gut löslicher CII-Farbstoff mit gutem Egalisiervermögen. Für Kunstharzausrüstungen und PVC-Beschichtungen geeignet und in hellen Tönen weiß ätzbar. Tote Baumwolle wird gut gedeckt. Cibanongrau FB dient als Selbstfarbstoff und in Kombinationen, speziell mit Cibanonblau F4G für stark blaustichige Graunancen. Cibanongrau FB ist für Wasch- und Innendekorationsartikel geeignet.

® *Cibacrongrün 3G-P*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine weitere Ergänzung des Cibacron-Sortiments. Die neue Grünmarke dient zum Färben und Bedrucken von nativen und regenerierten Cellulosefasern und eignet sich – als P-Marke – besonders gut für die Foulardfärberei und den Druck.

Charakterisierung: Sehr gute Lichtechtheit, sehr gut chlorecht, sehr gute Naßechtheiten, trockenreinigungs- und trubenizingecht, für Kunstharzappreturen und Gummierungszwecke geeignet.

Eigenschaften: Sehr gute Löslichkeit, gute Ausgiebigkeit, geringe Substantivität, sehr gute Auswaschbarkeit nichtfixierter Farbstoffanteile, gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sehr gute Beständigkeit der Druckpasten; durch Anwendung von Cibacron-Katalysator CCB kann die Fixierzeit stark verkürzt werden.

Für den Druck auf Halbwolle, Naturseide und Wolle sehr gut geeignet. Für das Färben von Wolle nicht empfohlen.

® *Terasilgelb 2GW* ist eine neue, grünstichige Gelbmarke zum Färben von Polyesterfaserstoffen und Mischungen mit Wolle bzw. Cellulosefasern.

Eigenschaften: Sehr interessanter Selbstfarbstoff und Kombinationselement für lichtechte Färbungen. Sehr gute Wollreserve, daher zum einbadigen Färben von Polyester-Wolle-Mischgespinsten geeignet. Sehr gute Reserve von Cellulosefasern. Sehr gute Aufbau.

Echtheiten: Sehr gute Lichtechtheit; sehr gute Naß-, Reib- und Abgasechtheiten. In der Trockenreinigung beständig.

* Patentrechtlich geschützt.

® Registrierte Marke.

Zur Wandlung des Begriffs der Aromatizität

Von A. COURTIN und H. SIGEL

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

Über den Begriff der Aromatizität – wie die heutige, aus dem Englischen übernommene Bezeichnung für «aromatischer Charakter» heißt – herrscht in der Literatur keine einheitliche Auffassung. Wir haben deshalb im folgenden versucht – insbesondere auch im Zusammenhang mit der in neuerer Zeit diskutierten Aromatizität von Chelatringen¹ –, einige Aspekte dieses Problems vom Standpunkt einer allgemeinen, anorganische und organische Verbindungen umfassenden Strukturchemie zu erörtern, eine Erörterung, die auch im Hinblick auf das Jubiläum des hundertjährigen Bestehens der 1865 von KEKULÉ aufgestellten Strukturformel des Benzols gerechtfertigt erscheint.

1. Aromatizität des Benzols und einiger analoger Verbindungen

Die Bezeichnung «aromatische Verbindungen» wurde ursprünglich ohne scharfe Abgrenzung für verschiedene «aromatisch» riechende Substanzen benützt, die sich aus Naturprodukten (Harzen, Balsam usw.) gewinnen ließen. Sehr bald verlor der Name aber diese Bedeutung; die aromatische Chemie wurde die Chemie des 1825 von FARADAY entdeckten Benzols im weitesten Sinne; neben dem Benzol wurden bald alle Carbozyklen mit mehr oder weniger ausgeprägtem Benzolcharakter zu den aromatischen Verbindungen gerechnet².

Verfolgt man die Literatur zurück bis in die Zeiten, in denen die Formel des Benzols entwickelt wurde, so beeindruckt noch heute das streng logische Denken von AUGUST KEKULÉ. Am 27. Januar 1865 postulierte er vor der «Société chimique de Paris»³ den symmetrischen sechseckigen Benzolring (I). Ein Jahr später publizierte er in den *Annalen der Chemie und Pharmazie* eine größere

Arbeit⁴, in der er bei der Diskussion der verschiedenen Substitutionsprodukte von den folgenden vier Grundsätzen ausging:



Abb. 1. FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ *

- «1. Alle aromatischen Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnismäßig reicher als analoge Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.
2. Unter den aromatischen Verbindungen gibt es ebenso wie unter den Fettkörpern zahlreiche analoge Substanzen, d.h. solche, deren Zusammensetzungsdifferenz ausgedrückt werden kann durch $n \cdot \text{CH}_2$.

* Nach einer Originalphotographie im Besitz von Prof. Dr. H. ERLLENMEYER, Basel. Die Aufnahme dürfte ungefähr im Jahre 1862 gemacht worden sein.

¹ A. COURTIN, E. CLASS und H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1748; A. COURTIN und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 617; über Komplexe aromatisch gebundenen Schwefels vgl. auch: K. KAHMANN, H. SIGEL und H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1754, 48 (1965) 295.

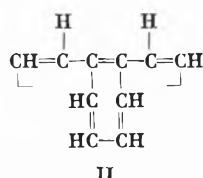
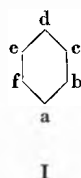
² P. KARRER, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Thieme, Leipzig 1930, S. 358.

³ A. KEKULÉ, *Bull. Soc. Chim. France* [2] 3 (1865) 98.

⁴ A. KEKULÉ, *Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 129.

3. Die einfachsten aromatischen Verbindungen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.
4. Alle Umwandlungsprodukte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämtliche der Gruppe der aromatischen Verbindungen an. Bei tiefer eingreifenden Reaktionen wird zwar häufig ein Teil des Kohlenstoffs eliminiert, aber das Hauptprodukt enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff. Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Produkte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.»

KEKULÉ kommt zum Schluß, daß alle sechs Wasserstoffatome gleichwertig seien, und legt an Hand dieser Theorie die Tatsache dar, daß es für die Mono-, Penta- und Hexa-Substitutionsprodukte des Benzols nur je eine, jedoch für das di-, tri- und tetrasubstituierte Benzol je drei Möglichkeiten gibt. Die geschlossene Kette – wie er den Benzolkern auch nennt – ist für KEKULÉ allen aromatischen Substanzen eigen, während er den anders gearteten Charakter der offenen Ketten oder Seitenketten durch experimentelle Beweise belegt, in dem er z.B. die Reaktivität der Benzylhalogenide mit derjenigen der kernhalogenierten Toluole gleicher Summenformel vergleicht. Im selben Jahr wurde die Entdeckung von KEKULÉ auf Grund der von EMIL ERLÉNMEYER sen. aufgestellten Formel des Naphthalins (II) erweitert und verallgemeinert⁵.



Sieben Jahre später versuchte KEKULÉ die «Dreibindigkeit» des Kohlenstoffs im Benzol zu erklären⁶. Die Fortschritte in der Denkweise sind auffällig. Für das Verständnis des heute so vielschichtigen Begriffs «Aromatizität» ist es unerlässlich, sich in KEKULÉs im wesentlichen heute noch gültige⁷ Gedankengänge und Erkenntnisse zu vertiefen. KEKULÉ ging von folgenden Überlegungen aus⁶:

- «1. In allen aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht.
2. Diese sechs Kohlenstoffatome sind so gebunden, daß noch sechs Kohlenstoffverwandtschaften verwendbar bleiben.

3. Durch Bindung dieser sechs Verwandtschaften mit anderen Elementen, welche ihrerseits weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.
4. Zahlreiche Fälle von Isomerie unter den Benzolderivaten erklären sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Verwandtschaften des Kohlenstoffs bindenden Atome.
5. Die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome in dem sechswertigen Benzolkern, also die Struktur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, daß man annimmt, die sechs Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.»

KEKULÉ diskutiert darauf die verschiedenen von andern Autoren vorgeschlagenen Benzolformeln⁸, wobei er besonders diejenige von LADENBURG (III) als den Tatsachen ebenfalls entsprechend würdigt, da auch sie die Anzahl der Isomeren der mehrfach substituierten Benzolderivate richtig erklärt. Um nun die in Satz 5 formulierte Hypothese in Einklang mit den bekannten Tatsachen über die Anzahl der isomeren Substitutionsprodukte zu bringen, postulierte KEKULÉ seine Oszillationshypothese. In einfachen Worten kann sie wie folgt erklärt werden: Wasserstoff, der einwertig ist, schwingt in einer Zeiteinheit einmal um eine mittlere Lage und stößt daher einmal an das ihn bindende Atom. Der vierwertige Kohlenstoff stößt nun in der gleichen Zeiteinheit viermal mit seinen Nachbarn zusammen. Für ein bestimmtes Benzolkohlenstoffatom bedeutet dies, daß es in dieser Zeit mit seinen beiden Nachbarkohlenstoffatomen zusammentrifft, dann mit dem Wasserstoffatom und schließlich wieder mit dem ersten Nachbarkohlenstoffatom. Mittelt man nun diese Stöße, die nach KEKULÉ die Bindungen bewerkstelligen, über längere Zeit aus, so kann nicht gesagt werden, welches Nachbarkohlenstoffatom doppelt und welches einfach gebunden sein soll¹².

Obgleich es natürlich falsch war, den Begriff Valenz mit der Anzahl von Atomstößen zu verbinden (wobei man jedoch bedenken muß, daß die Publikation mehr als zwanzig Jahre vor der Entdeckung des Elektrons erfolgte), ist die enge Korrelation zwischen KEKULÉs Ideen und der modernen Auffassung über die Resonanz im Benzolring faszinierend. Daß KEKULÉ seiner Zeit weit voraus war, zeigt folgender Satz, der von der Unter-

⁵ E. ERLÉNMEYER sen., *Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 327–46; ausführliche experimentelle Begründung und heute gebräuchliches Formelbild finden sich bei C. GRAEBE, *Z. Chem.* 11 (1868) 116; *Liebigs Ann. Chem.* 149 (1869) 1–28.

⁶ A. KEKULÉ, *Liebigs Ann. Chem.* 162 (1872) 77.

⁷ E. REY, *Chem. Rdsch.* 18 (1965) 45; R. KUHN, im Geleitwort zu H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. VII.

⁸ Neben den beiden Kekulé-Strukturformeln spielen auch die drei – ebenfalls klassischen – Dewar-Strukturen bei einem von E. HÜCKEL⁹ und PAULING *et al.*¹⁰ in der Quantentheorie angewandten Näherungsverfahren zur Ermittlung der Ladungsverteilung im Benzol eine Rolle. J. DEWAR, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 6 (1867) 82; vgl. auch¹¹.

⁹ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 70 (1931) 204.

¹⁰ L. PAULING und G. W. WHELAND, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 362.

¹¹ W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Band II, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1954, S. 415; vgl. auch P. B. EMPEDOCLES und J. W. LINNETT, *Proc. Roy. Soc. London [A]* 282 (1964) 166–77; *Chem. Abstr.* 61 (1964) 13170e.

¹² Vgl. auch A. GERO, *J. Chem. Educat.* 31 (1954) 201.

scheidbarkeit der beiden möglichen Formen von Benzol – die dann PAULING¹³ Grenzformeln nannte – handelt: «Wenn die eben mitgeteilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, daß diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.»

Mit KEKULÉ'S Theorien war nun die Grundlage für die Erforschung der Chemie der aromatischen Systeme gegeben. BAEYER¹⁴, der die Frage der Dreibindigkeit des Kohlenstoffs in Benzol über die Hydroderivate lösen wollte (1888) und auch richtig das sogenannte Hexamethylen (Cyclohexan) als das erschöpfend hydrierte Produkt des Benzols erkannte, opponierte zwar heftig gegen KEKULÉ'S Theorie und postulierte eine neue Benzolformel (IV); die Oszillationshypothese von KEKULÉ hatte jedoch den Vorteil, daß nach ihr z.B. die Nichtexistenz einer stabilen Verbindung C₅H₅, von 1,3-Dihydrobenzol und von Hydrierungsprodukten mit einer ungeraden Anzahl Wasserstoffatomen erkannt werden konnte. Auch die Tatsache der Existenz von *o*- und *p*-Chinonen im Gegensatz zu den *m*-Chinonen ist damit erklärbar.



III



IV

Durch Untersuchungen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen wurde in den Jahren 1929 bis 1931 gezeigt, daß der Benzolring die Struktur eines ebenen regulären Sechsecks besitzt, bei dem der C–C-Abstand 1,4 Å beträgt. Aufschlußreich ist ein Vergleich mit den C–C-Bindungslängen in anderen Systemen.

Äthan	–C–C–	1,54
Benzol	–C–C–	1,39
Äthylen	–C=C–	1,35
Acetylen	–C≡C–	1,21

Die hiermit bewiesene Tendenz zum Ausgleich der Bindungslängen ist eines der wesentlichen Kriterien der Aromatizität¹⁵.

E. HÜCKEL brachte in seiner Habilitationsarbeit⁹ 1931 mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen einen ganz neuen Aspekt zur Diskussion. Er ging davon aus, daß es bis dahin nicht erklärbar war, warum z.B. Cyclopentadien im Gegensatz zu seinem Kaliumsalz keinen aromatischen Charakter aufweist; warum das Cyclooctatetraen und das Cyclobutadien¹⁶ nicht aromatisch

bzw. nicht einmal stabil sind, oder warum Pentadien oder Cycloheptatrien im Gegensatz zu Cyclopentadien kein Kaliumsalz ausbilden¹⁷.

E. HÜCKEL konnte zeigen^{9,18}, daß bei einer ungeraden Zahl *n* von nicht in Einfachbindungen benötigten Elektronen jedem Elektron eine höhere Energie zuteil wird als bei geradzahligem *n*. Sodann erkannte er, daß bei *n* = 6 eine abgeschlossene Elektronengruppe vorliegt¹⁹. Dies gilt auch dann, wenn nicht wie bei Benzol ein Sechsering, sondern wie z.B. bei Pyrrol, Thiophen und Furan ein Fünfring vorliegt. Allgemein spielt nach HÜCKEL in nichtgesättigten Ringsystemen die Zahl von $4n+2$ (*n* = 0, 1, 2, ...) nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen eine besondere Rolle, indem sie den «aromatischen Charakter» der Ringverbindungen bedingt. Das von E. HÜCKEL angewandte Näherungsverfahren zur Ermittlung der Ladungsverteilung – bei dem klassische Strukturen zum Ausgangspunkt der Rechnung gemacht werden (vgl.⁸) – ist etwas später von PAULING und WHELAND¹⁰ durch Anwendung einer eleganten – von WEYL²⁰ und RUMER²¹ geschaffenen – mathematischen Methode verbessert worden.

Schließlich berechneten WHELAND und PAULING²² 1935 die Wirkung verschiedener Substituenten auf die Elektronenverteilung quantenchemisch und begründeten so deren dirigierenden Einfluß auf weitere eintretende Substituenten, was zu den heute allgemein üblichen Begriffen des induktiven und mesomeren Effekts führte²³. Um auch den Einfluß der aliphatischen Seitenketten theoretisch zu begründen, wandten BUU-HOÏ und DAUDEL²⁴ 1946 die Theorie der Hyperkonjugation auf dieses Problem an und zeigten an Toluol, Methylnaphthalin und den Xylolen, daß die in den aliphatischen C–H-Bindungen benötigten Elektronen in Wechselwirkung mit dem π -System der aromatischen Ringe stehen. Der Mechanismus der Reaktionen an den aliphatischen Seitenketten ist so zu formulieren, daß die möglichen Übergangszustände durch mesomere und induktive Effekte aus dem Ring stabilisiert werden²⁵.

¹³ L. PAULING, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 280; vgl. auch ¹⁰.

¹⁴ A. BAEYER, *Liebigs Ann. Chem.* 245 (1888) 103.

¹⁵ K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. London [A]* 123 (1929) 494; H. MARK und R. WIERL, *Naturwiss.* 18 (1930) 778; R. WIERL, *Ann. Physik* 1931, 521. Vgl. auch H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 79–161, 192 ff.

¹⁶ Cyclobutadien tritt als Ligand in Nickelkomplexen auf: R. CRIEGEE, *Angew. Chem.* 74 (1962) 703–12; vgl. auch L. E. ORGEL, *Chem. & Ind.* 1956, 153. – In der Dampfphase soll Cyclobutadien eine Lebensdauer von zwei Sekunden besitzen: P. S. SKELL und R. J. PETERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2530.

¹⁷ Die Aromatizität dieser und auch größerer ungesättigter Ring-Kohlenwasserstoffe wird von A. STREITWIESER jun. im Kapitel 10 (S. 256): «Aromaticity and the $4n+2$ rule» seines Werks *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* diskutiert; John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1961.

¹⁸ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 76 (1932) 628.

¹⁹ Die Bedeutung der Zahl 6 wurde erstmals von E. BAMBERGER vermutet: *Liebigs Ann. Chem.* 257 (1890) 47, 273 (1893) 373.

²⁰ H. WEYL, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse* 1931, 33, 1933, 287.

²¹ G. RUMER, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse* 1932, 337.

²² G. W. WHELAND und L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2086–95; vgl. auch E. HÜCKEL, *Z. Physik* 72 (1931) 310, und W. HÜCKEL in ¹¹, S. 603 ff.

²³ Meßbar sind solche Effekte z. B. an Nitroverbindungen von Heterozyklen: R. GLICKSMAN und C. K. MOREHOUSE, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 717; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 23 995 g.

²⁴ NG. PH. BUU-HOÏ und R. DAUDEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 65 (1946) 731.

²⁵ J. W. BAKER und W. S. NATHAN, *J. Chem. Soc.* 1935, 1840; J. W. BAKER, *Trans. Faraday Soc.* 37 (1941) 632.

E. HÜCKELS quantenchemisch fundiertes Postulat, daß eine geschlossene π -Funktion von $4n+2$ Elektronen einen aromatischen Charakter (mit dem eine gewisse Stabilität des Kohlenstoffsystems einhergeht) bewirkt, hat sich nicht immer als zutreffend erwiesen. Es sei hier besonders an die größeren, linear anellierten Polyzyklen wie Heptacen erinnert, das bereits so instabil ist, daß es keine weitere Anellierung mehr «verträgt».²⁶

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die von SONDHEIMER und Mitarbeitern synthetisierten großen, ungesättigten Ringkohlenwasserstoffe²⁷. POLANSKY²⁸ berechnete die Energiewerte der π -Elektronen von derartigen ungespannten, ungesättigten Monozyklen mit der Bruttoformel C_nH_n , wobei $a = 18 + 4n$ (Reihe A) und $a = 25 + 4n$ (Reihe B) ($n = 0, 1, 2, \dots$) ist, und konnte zeigen, daß von den Vertretern der Reihe A aromatischer Charakter zu erwarten ist, da im Grundzustand alle bindenden Niveaux zweifach besetzt sind und umgekehrt diese Besetzung genügt, um alle vorhandenen π -Elektronen «unterzubringen». Im Gegensatz dazu können in der Reihe B nur $a-2$ Elektronen in den bindenden Niveaux untergebracht werden, was biradikalischen Charakter dieser Moleküle erwarten läßt.

Dieser elektronentheoretisch begründete Begriff der Aromatizität wurde im Laufe der Forschung konfrontiert mit typischen reaktiven Verhaltensweisen. PETERS hat diese beiden Betrachtungsweisen miteinander verglichen²⁹. Er sagt: «Der Begriff Aromatizität hat heute zwei verschiedene Bedeutungen. Verbindungen, die eine dem Benzol ähnliche chemische Reaktivität besitzen, gehören ins klassische Begriffsgebiet, während die moderne theoretische Deutung mit der kleinen Enthalpie des Grundzustandes und der hohen Resonanzenergie operiert. Diese zwei Definitionen sind feststehend, und Versuche, sie in Übereinstimmung zu bringen, sind selten erfolgreich.»

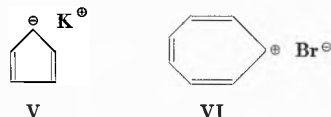
2. Aromatizität nicht-benzoider Verbindungen

a) Organisch-aromatische Verbindungen

Wie in Abschnitt 1 bereits gesagt wurde, gilt die $4n+2$ -Regel von E. HÜCKEL auch für Heterozyklen wie Pyridin, Thiophen, Pyrrol, Furan usw., wobei das Ausmaß der Aromatizität eine Funktion der Elektronenkonfiguration und der sonstigen Eigenschaften der Heteroatome ist. – So soll auf Grund von UV-Spektren³⁰ Selenophen mindestens so aromatisch sein wie Thiophen; anderer-

seits wird aber geltend gemacht³¹, daß in der 6. Hauptgruppe des Periodensystems die gegenseitige räumliche Durchdringung der p -Orbitale des Kohlenstoffs mit den p - und d -Orbitalen der Heteroatome vom Sauerstoff zum Tellur zunehmend erschwert sei.

Auf der Suche nach weiteren Verbindungen, die eine geschlossene π -Funktion (zyklisch delokalisierte Molekülorbitale) aufweisen, hat man auch ioniode Systeme untersucht. Bekannte Beispiele sind das Cyclopentadienyl-Anion (V)^{17,29,32} und das Tropylium-Kation (VI)^{17,29,33}.



Aber auch die von KATZ und GORRAT³⁴ sowie LALANCETTE und BENSON³⁵ synthetisierten – als Tetraäthylammonium-, Lithium- oder Kaliumsalze vorliegenden – Cyclononatetraene (VII) können als aromatische Verbindungen angesehen werden, was durch NMR-Spektren belegt werden kann. Das Triphenylcyclopropenyl-Kation³⁶, welches in der Form der Fluoroborate und der Hydroxofluoroborate isoliert werden konnte (VIII)³⁷, sowie das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-anion (IX)³⁸, das als Silbersalz stabil zu sein scheint, sind weitere Objekte der Diskussion um den aromatischen Zustand ionioider Kohlenstoffringe. Selbst beim Cyclooctatetraen-Dianion³⁹, das als Lithiumsalz (X) hergestellt wurde, werden aromatische Eigenschaften vermutet (vgl. auch^{40,41}).

Bei diesen ionoiden Systemen ist jedoch die im klassischen Begriff «Aromatizität» enthaltene Bedingung

²⁶ E. CLAR, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75 (1942) 1330; vgl. auch *Chimia* 18 (1964) 375–86.

²⁷ F. SONDHEIMER, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 363–87; vgl. auch z. B. G. WAGNIÈRE, *Theoret. Chim. Acta* 2 (1964) 281–4.

²⁸ O. POLANSKY, *Mh. Chem.* 90 (1959) 929.

²⁹ D. PETERS, *J. Chem. Soc.* 1960, 1274.

³⁰ L. CHIERICI und G. PAPPALARDO, *Gazz. Chim. Ital.* 89 (1959) 1900; A. BELLOTTI und L. CHIERICI, *Gazz. Chim. Ital.* 90 (1960) 1125; R. ANDRISANO, *Ricerca Sci.* 30 (1960) Suppl. No. 5, 131–45; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 17206f.

³¹ J. GOSSELCK, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2345; vgl. auch G. BADDELEY, *J. Chem. Soc.* 1950, 663.

³² K. ZIEGLER, H. FROITZHEIM-KÜHLHORN und K. HAFNER, *Chem. Ber.* 89 (1956) 434.

³³ F. KORTE, K. H. BÜCHEL und F. F. WIESE, *Liebigs Ann. Chem.* 664 (1963) 114; C. JUTZ und F. VOITHENLEITNER, *Chem. Ber.* 97 (1964) 29.

³⁴ T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852.

³⁵ E. A. LALANCETTE und R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2853; 87 (1965) 1941; über NMR-Spektren und π -Elektronendelokalisation vgl. z. B. D. J. BERTELLI und C. GOLINO, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 368.

³⁶ R. BRESLOW und CHIN YUAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5991.

³⁷ Eine Zusammenfassung über die Reaktivität von Cyclopropenderivaten ist kürzlich erschienen. Das Triphenylcyclopropenyl-Ion ist vollkommen planar, und der Bindungsabstand beträgt 1,40 Å. A. W. KREBS, *Angew. Chem.* 77 (1965) 10.

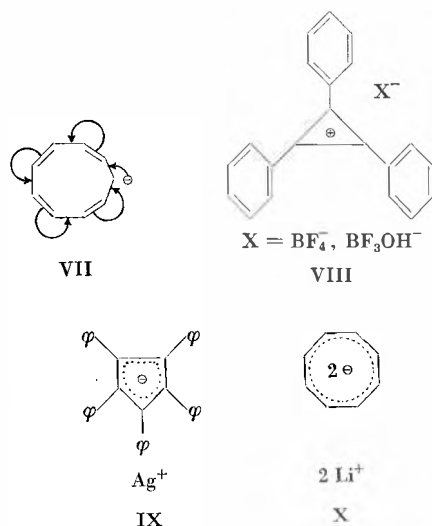
³⁸ A. E. ARBUZOV, F. G. VALITOVA, N. S. GARIF'YANOV und B. M. KOZYREV, *Paramagnitn. Resonans, Kazansk. Univ., Sbornik* 1960, 21; *Chem. Abstr.* 56 (1962) 8194h.

³⁹ A. R. ÜBBELOHDE, *Chem. & Ind.* 1956, 153; T. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3784–6; T. J. KATZ, W. H. REINMUTH und D. E. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 802; H. L. STRAUSS, T. J. KATZ und G. K. FRAENKEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2360.

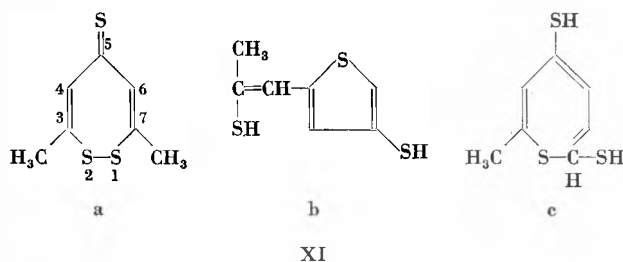
⁴⁰ Übersichtsartikel: Struktur und aromatischer Charakter nicht-benzoider zyklisch konjugierter Systeme, K. HAFNER, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041–50.

⁴¹ Cyclo-Butadiene and Some Other Pseudo-aromatic Compounds, D. P. CRAIG, *J. Chem. Soc.* 1951, 3175. Über Azulene vgl. z. B. R. N. McDONALD und W. S. STEWART, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 270.

der geringen chemischen Reaktivität selten erfüllt. Diese Ionen sind weit davon entfernt, chemisch so reaktions-träge wie Benzol zu sein. Sie verdanken – nach PETERS²⁹ – ihre Stabilität einer beachtlichen Energiedifferenz zwischen der neutralen Form und dem Ion und nicht einer geringen chemischen Reaktivität. Der ursprünglich nur auf neutrale Kohlenwasserstoffe angewendete Begriff der Aromatizität muß nun auf ionische «aromatische Kohlenwasserstoffe» erweitert werden.



Ein weiteres aromatisches System ist das aus Diacetylaceton mit Phosphorpentasulfid hergestellte Trithiodiacetylaceton; es weist eine sehr interessante Geschichte auf: ARNDT⁴² formulierte 1925 die Verbindung als Disulfid im Siebenring, wobei der C(5)-S-Bindung die Funktion eines Thioketons zukam (XIa). Auf Grund einer reversiblen Umlagerung dieser Verbindung postulierte er 1956⁴³, daß die Methylgruppe in 3-Stellung mit dem Schwefelatom der Thioketogruppe eine Bindung eingeht, um einen stabilen Thiophenring zu bilden (XIb). Schon einige Monate später schlug er statt dessen das Umlagerungsprodukt XIc vor⁴⁴, dem ein durch die π -Orbitale des Schwefels vermittelter aromatischer Charakter zukommen müsse; letzterer konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden.

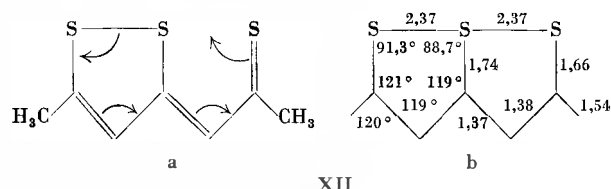


⁴² F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58 (1925) 1633.

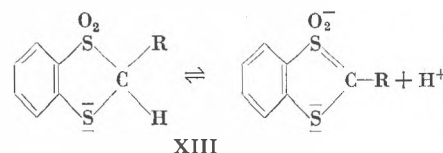
⁴³ F. ARNDT und G. TRAVERSO, *Chem. Ber.* 89 (1956) 124.

⁴⁴ F. ARNDT, *Chem. Ber.* 89 (1956) 730.

BEZZI *et al.*⁴⁵ setzten 1958 diesen Spekulationen ein Ende, indem sie aus Röntgenspektren Struktur XIIa ableiteten; sie schlugen vor, dieselbe als Thio-thiophthen-Struktur zu bezeichnen (analog dem Thiophthen). Diese Struktur ist charakterisiert durch eine «no-bond resonance», die den beiden Ringen aromatischen Charakter verleiht; das NMR-Spektrum der Verbindung steht hiermit in Einklang⁴⁶. Die Autoren konnten sämtliche Winkel und Bindungsabstände messen und zeigen, daß die Entfernung der beiden äußeren Schwefelatome vom mittleren Schwefelatom gleich groß ist (XIIb).



Andere Untersuchungen zeigten, daß z. B. auch zyklische Sulfone (XIII) aromatischen Charakter haben können, was durch NMR-Spektren sowie mit der Tatsache, daß eine meßbare Dissoziation vorhanden ist, belegt werden kann⁴⁷.



Auch bei 3-Ring-Heterozyklen mit Phosphor und Schwefel als Heteroatomen hängt die zu beobachtende Stabilität offenbar vom Vorliegen geschlossener, aus *p*- und *d*-Atomorbitalen aufgebauten π -Systeme ab⁴⁸.

b) Anorganisch-aromatische Verbindungen

Bis 1958 wurde der theoretische Aspekt der Aromatizität fast ausschließlich am Beispiel der Kohlenwasserstoffe diskutiert. CRAIG und PADDOCK⁴⁹ stellten 1958 quantenchemische Berechnungen über die Realisierbarkeit geschlossener π -Funktionen an, die sie zu zwei Lösungen brachten. Sie erkannten, daß die HÜCKELSCHE $4n+2$ -Regel eine dieser Lösungen darstellte. Hierbei ist – unter der Voraussetzung, daß es sich um planare Systeme handelt – die Überlappung von *p*-Atom- zu π -Molekülorbitalen wirksam, wie dies bei den Benzolderivaten und den Heterozyklen beobachtet werden kann

⁴⁵ S. BEZZI, M. MAMMI und C. GARBUGLIO, *Nature* 182 (1958) 247; S. BEZZI, C. GARBUGLIO, M. MAMMI und G. TRAVERSO, *Gazz. Chim. Ital.* 88 (1958) 1226.

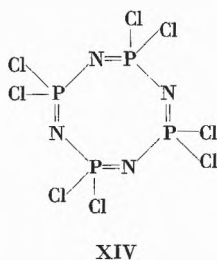
⁴⁶ Vgl. auch A. A. BOTHNER-BY und G. TRAVERSO, *Chem. Ber.* 90 (1957) 453.

⁴⁷ R. BRESLOW und E. MOHACSI, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4100, 84 (1962) 684.

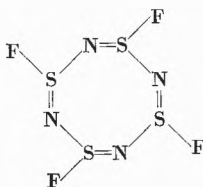
⁴⁸ D. N. KURSANOV und M. E. VOL'PIN, *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva* 7 (1962) 282–90; *Chem. Abstr.* 58 (1963) 4389e.

⁴⁹ D. P. CRAIG und N. L. PADDOCK, *Nature* 181 (1958) 1052.

Die zweite Lösung ist anwendbar für eine wechselseitige Überlappung von d - und p -Atom- zu π -Molekülorbitalen, wie dies bei den Phosphonitrilchloriden $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n = 3, 4$ und eventuell 5) der Fall ist (XIV). Aromatische Moleküle dieser Art sind der Voraussetzung der Planarität enthoben, da die d -Orbitale raumerfüllender sind und andere Symmetrien haben als die p -Orbitale und daher eine Überlappung von d - mit p -Orbitalen auch in gewinkelten Molekülen möglich ist. Neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen, die der $4n+2$ -Regel von HÜCKEL entsprechen, existiert also noch ein weiterer, durch den Aufbau aus d -Orbitalen zu charakterisierender Typ von aromatischen Systemen – mit $4n+2$ oder auch $4n$ π -Elektronen – der nicht nur die Phosphonitrilhalogenide, sondern auch andere Klassen, wie z. B. die Thiazylfluoride (XV), umfaßt⁵⁰. Dabei ist bemerkenswert, daß hier die Delokalisierungsenergie pro π -Elektron stetig mit der Zahl der π -Elektronen zunimmt und bei einer Zahl von 10 bis 12 Elektronen einen Grenzwert erreicht, während die π -Elektronen-Energie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Erhöhung der Anzahl der π -Elektronen z. B. mit zunehmender Anellierung abnimmt, nachdem sie beim Sextett ein Maximum erreicht hat. – Die nun theoretisch untermauerte Tatsache, daß auch $d\pi$ -Orbitale in einfacher Weise an aromatischen Zuständen teilhaben können, hat zu vielen weiteren Untersuchungen angeregt.



XIV



XV

Außer den im vorhergehenden aufgeführten Molekülen haben die schon lange bekannten Borazole («anorganisches Benzol») aromatischen Charakter, was auf Grund der HÜCKEL-Theorie erwartet werden kann⁵¹. Bei solchen Verbindungen ohne formale Doppelbindung kommt eine «koordinative Aromatizität»⁵² dadurch zustande, daß der Stickstoff mit einem freien Elektronenpaar, das Bor jedoch mit einem leeren Orbital beteiligt wird. Analog zu dieser $p_{2\pi} \rightarrow p_0$ -Wechselwirkung (homomorpher Typus) ist aber auch die $p_{2\pi} \rightarrow d_0$ -Überlappung (heteromorpher Typus) denkbar, wie sie in $-\text{Si}-\text{O}-$ oder $-\text{Si}-\text{N}-$ Ringen vorkommt⁵². Ganz besonders interessant und mit dem Begriff der Hyperkonjugation zu erklären sind die

UV-Spektren von methylierten Borazolen⁵³. Die am Stickstoff methylierten Borazole sind dem aromatischen Zustande näher, d. h. die negative Ladung auf den Boratomen ist gegenüber den nichtmethylierten Borazolen erhöht, während die am Bor methylierten Ringe in ihrem spektralen Verhalten den gegenteiligen Effekt zeigen.

3. Aromatenkomplexe der Übergangsmetalle⁵⁴

Auf Grund der bisherigen Ausführungen wird es verständlich, daß unter Umständen auch die Metalle der Nebengruppen mit ihren d -Orbitalen am aromatischen Zustand teilhaben können.

Als erster solcher «Aromatenkomplex» wurde 1951 das orangefarbene, kristalline Dicyclopentadienyl-Eisen (Ferrocen) entdeckt⁵⁵. Mit Hilfe seines IR-Absorptionsspektrums konnte nur eine Art von C-H-Bindung nachgewiesen werden⁵⁶; dies war ein erster Hinweis auf die Aromatizität dieser diamagnetischen Verbindung. Von der experimentellen Seite her führte die Entdeckung, daß Ferrocen viele Ringsubstitutionsreaktionen eingeht, zu einer raschen Entwicklung der Metallocen-Chemie. So läßt sich Ferrocen acylieren, alkylieren, formylieren, merkurieren, aminomethylieren, sulfonieren usw.; alle diese Reaktionen sind charakteristisch für «hochreaktive» aromatische Systeme^{57,58}. Die große Stabilität dieses Systems könnte nach der «Edelgasregel» darauf beruhen, daß insgesamt 18 Elektronen (Kryptonkonfiguration) für die Eisen-Kohlenstoff-Verbindung zur Verfügung stehen^{56,59}: 10 von den beiden Cyclopentadienyl-Ringen und 8 vom Eisenatom. Diese Bindungsart sowie der durch XVIa dargestellte Molekülaufbau sind plausibel; wäre z. B. der Molekülaufbau gestreckt (XVIb) und die Bindungen heteropolar, so wäre die gute Löslichkeit in Benzol unerklärlich; andererseits wäre bei der in XVIc vorgegebenen homöopolaren Bindung zwischen dem Eisen und den Liganden das Eisenatom stark ungesättigt⁶⁰. Daß das Eisenatom im Ferrocen koordinativ gesättigt ist, zeigt die Tatsache, daß selbst bei 150 Atm. Druck kein Kohlenmonoxyd angelagert werden kann⁶¹.

⁵³ C. W. RECTOR, G. W. SCHÄFFER und I. R. PLATT, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 460.

⁵⁴ Vgl. auch E. O. FISCHER und H. WERNER, *Metall- π -Komplexe mit Di- und Oligo-olefinischen Liganden*, Verlag Chemie, Weinheim 1963; M. A. BENNETT, *Chem. Rev.* 62 (1962) 611–52.

⁵⁵ S. A. MILLER, J. A. TERBOTH und J. F. TREMAINE, *J. Chem. Soc.* 1952, 632; T. J. KEALY und P. L. PAUSON, *Nature* 168 (1951) 1039.

⁵⁶ G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. C. WHITING und R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2125.

⁵⁷ M. D. RAUSCH, Ring Substitution Reactions of Metal-Cyclopentadienyls and Metal-Arenes (in *Reactions of Coordinated Ligands*, Advances in Chemistry, Vol. 37, Washington 1963, S. 56–77).

⁵⁸ Zum aromatischen Charakter von Sandwich-Verbindungen der Übergangsmetalle und insbesondere zum Mechanismus der elektro-philien Substitution vgl. YU. A. SOROKIN und G. A. DOMRACHEV, *Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol.* 4 (1961) 665; *Chem. Abstr.* 58 (1963) 2349c.

⁵⁹ L. E. SUTTON, *Chemische Bindung und Molekülstruktur*, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 106 ff.

⁶⁰ Nach C. T. MORTIMER, *J. Chem. Educat.* 35 (1958) 381, ist reine σ -Bindung ohne Resonanzbeiträge zwischen Kohlenstoff und den d -Elementen energetisch nicht realisierbar.

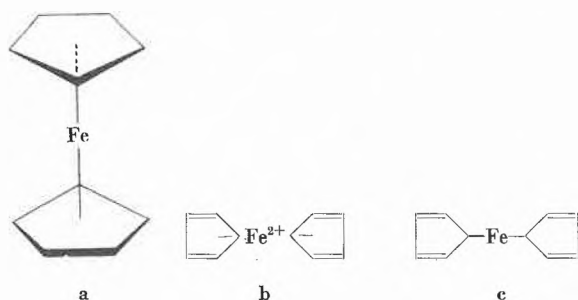
⁶¹ E. O. FISCHER und W. PFAB, *Z. Naturforsch.* 7b (1952) 377.

⁵⁰ D. P. CRAIG, *J. Chem. Soc.* 1959, 997.

⁵¹ Übersichtsartikel: J. C. SHELDON und B. C. SMITH, *Quart. Rev.* 14 (1960) 200–19.

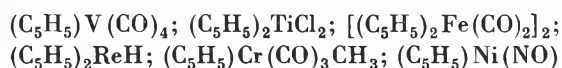
⁵² I. HAIDUC, *Studia Univ. Babes-Bolyai Ser. I* (1961) No. 2, 9; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 8151b.

Direkt bewiesen wurde die «Sandwich»-Struktur (XVI a) durch die Röntgenstrukturanalyse, die zeigte, daß das Molekül eine pentagonal-antiprismatische Struktur besitzt^{59, 62, 63, 64, 65}.



XVI

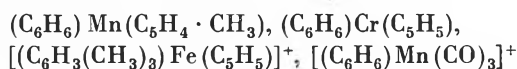
Die Analogen des Ferrocens mit Mangan, Kobalt und Nickel sind weniger beständig, während ein Ruthenocen und Osmocen^{65, 66} – die wiederum Edelgaskonfiguration besitzen – sehr stabil sind. An den « π -Cyclopentadienyl-Derivaten» von Ruthenium und Osmium, aber auch von Mangan, Vanadium und Chrom läßt sich ebenfalls ein Teil der für Ferrocen angegebenen Reaktionen durchführen⁵⁷, auch $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ ist elektrophil substituierbar⁶⁷. Als Reinecke-Salze $[(\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2)]^-$ lassen sich ferner auch die entsprechenden Fe^{3+} - und Co^{3+} -Komplexe isolieren, wobei der letztere wiederum Edelgaskonfiguration erhält⁶¹. Außer den hier angeführten sind noch viele andere Analoge bekannt, wie z. B.



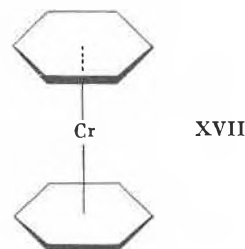
usw.^{57, 59, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72}. Auch Moleküle, bei denen zwei Cyclopentadienyl-Ringe durch eine «Brücke» miteinander verbunden sind, wurden synthetisiert^{67, 73}.

FISCHER und HAFNER⁷⁴ wurden durch die «Edelgasregel» zur Synthese des – mit Ferrocen isoelektronischen –

Dibenzolchrom (XVII) angeregt⁷⁵. Weitere diesem Typus angehörende Verbindungen sind z. B.



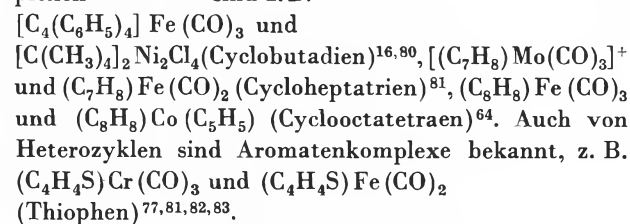
usw.^{63, 64, 70, 76, 77}. Die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ läßt sich beispielsweise wiederum nach FRIEDEL-CRAFTS acetylieren⁵⁷.



XVII

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage: Wie liegt das Benzol in solchen Komplexen vor? – Im Silberperchlorat-Benzol-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AgClO}_4)^{76}$ – bestehend aus Ketten von $-\text{Bz}-\text{Ag}-\text{Bz}-\text{Ag}-$ und Perchlorationen – wird der Benzolring verzerrt; die beiden dem Silberion am nächsten liegenden C–C-Abstände betragen 1,35 Å, die vier anderen 1,43 Å. Im π -Cyclopentadienyl-hexakis-trifluormethylbenzol-Rhodium $(\text{C}_6(\text{CF}_3)_6)_2\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)^{78}$ liegt der Benzolring gewinkelt vor, wobei nur noch vier Kohlenstoffatome an der Bindung mit dem Metallion beteiligt sind: C_1 und C_4 bilden σ -Bindungen und C_2-C_3 eine π -Bindung aus. In diesem Molekül sind die Bindungen also lokalisiert, d. h. die Aromatizität des Benzolrings ist aufgehoben.

Weitere Beispiele von Kohlenwasserstoff-Metall-Komplexen^{63, 64, 69, 77, 79} sind z. B.



⁶² Über die Natur der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung vgl. M. J. BENNETT, M. R. CHURCHILL, M. GERLOCH und R. MASON, *Nature* 201 (1964) 1318–20.

⁶³ L. E. ORGEL, *Transition-Metal Chemistry*, Methuen & Co. Ltd., London 1960, S. 150–70.

⁶⁴ F. A. COTTON und G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, London 1962, S. 638 ff. P. L. PAUSON, *Quart. Rev.* 9 (1955) 391.

⁶⁵ M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, *Chem. & Ind.* 1958, 756.

⁶⁶ F. A. COTTON und I. R. LETO, *Chem. & Ind.* 1958, 1368.

⁶⁷ J. P. KLEIMAN und M. DUBECK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1544.

⁶⁸ P. M. MATTIS, A. EFRATY und M. L. GAMES, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 719.

⁶⁹ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 458.

⁷⁰ R. J. ANGELICI und E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3733; G. P. SOLLITT und W. R. PETERSON jr., *J. Org. Chem.* 30 (1965) 389.

⁷¹ B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, *Chem. & Ind.* 1965, 154; H. J. LORKOWSKI, *J. prakt. Chem.* 27 (1965) 6; S. D. ROBINSON und B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.* 1965, 1529.

⁷² W. MOCK und J. H. RICHARDS, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4050.

⁷³ E. O. FISCHER und W. HAFNER, *Z. Naturforsch.* 10b (1955) 665.

⁷⁵ Zur Kristall- und Molekül-Struktur von Dibenzolchrom vgl. F. A. COTTON, W. A. DOLLASE und J. S. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1543.

⁷⁶ H. G. SMITH und R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5075.

⁷⁷ I. W. STOLZ, H. HAAS und R. K. SHELINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 716.

⁷⁸ M. R. CHURCHILL und R. MASON, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 365; vgl. auch ⁶².

⁷⁹ R. BURTON und G. WILKINSON, *Chem. & Ind.* 1958, 1205.

⁸⁰ D. H. BUSCH, *Reactions of Ligands in Metal Complexes (in: Reactions of Coordinated Ligands* ⁸⁷, S. 1 ff.); vgl. auch ⁶⁹.

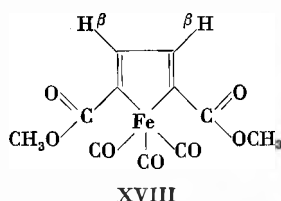
⁸¹ R. BURTON, M. L. H. GREEN, E. W. ABEL und G. WILKINSON, *Chem. & Ind.* 1958, 1592.

⁸² E. O. FISCHER und K. ÖFELE, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2395.

⁸³ J. P. GOL'DSHTEIN, E. N. GUR'YANOVA und K. A. KOCHESHKOV, *Z. obsč. Chim.* 32 (1962) 317; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 15933e; J. P. GOL'DSHTEIN, Z. F. IL'ICHEVA, N. A. SLOVOKHOTOVA, E. N. GUR'YANOVA und K. A. KOCHESHKOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 144 (1962) 788, *Chem. Abstr.* 57 (1962) 16112g.

4. «Aromatizität» in Metallchelaten

Metallcarbonyle können nicht nur, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, in Form von «Sandwich»-Komplexen auftreten, sie können auch direkt in einen Ring eingebaut werden, wie es in dem von BAYER, BRUNE und HOCK⁸⁴ synthetisierten Ferrodicarbonsäure-dimethylester (XVIII) der Fall ist. Auf Grund von NMR-Spektren soll dieses Molekül die gleiche Aromatizität wie die analogen Furan-, Pyrrol- und Thiophen-Derivate besitzen, da die «chemische Verschiebung» der Banden des β -H-Atoms im Kernresonanzspektrum gleich groß ist wie bei den genannten Heterozyklen.

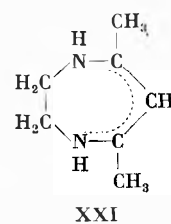
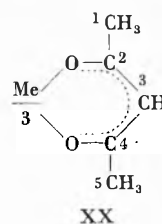
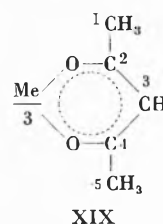


Die Stabilität verschiedener Chelate des Acetylacetons, des Acetessigesters und der Salicylgruppierung wurde seit 1945⁸⁵ durch verschiedene Autoren mehrfach interpretiert:

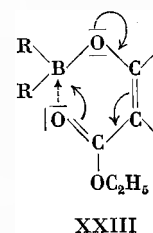
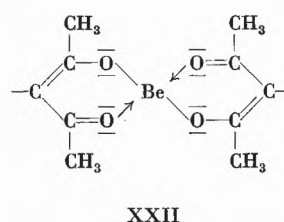
Experimentell haben COLLMAN *et. al.*^{86,87} gezeigt, daß den Tri-acetylacetonaten von Chrom, Kobalt und Rhodium, mit welchen sich elektrophile Substitutionsreaktionen durchführen lassen, eine gewisse Aromatizität zuzuschreiben ist. So kann das Wasserstoffatom am mittleren Kohlenstoffatom (3-Stellung) der drei Chelatringe mittels Brom, Jodmonochlorid, N-Chlor, N-Brom- und N-Jod-succinimid leicht elektrophil substituiert werden. In Acetanhydrid kann mittels Kupfernitrat sogar nitrirt werden, und die Friedel-Crafts-Acetylierung mit Acetanhydrid wird durch Bortrifluorid in Methylenchlorid katalysiert. Selbst so spezielle elektrophile Substitutionsreaktionen wie das Einführen von -CHO, -SCN, -CH₂N(CH₃)₂ und -CH₂Cl wurden beschrieben⁸⁸.

Zur Frage der Nomenklatur solcher «aromatischen» Verbindungen sei auf eine Definition von LLOYD und MARSHALL⁸⁹ hingewiesen. Nimmt man an, daß das π -Orbital in derartigen Chelaten tatsächlich – wie in XIX gezeigt – zyklisch ist, so ist die Verbindung als aromatisch zu bezeichnen. Ist jedoch das π -Orbital azyklisch (XX), so ist die Verbindung trotz gewisser «aromatischer Eigenschaften» nicht als aromatisch, sondern als «quasiaromatisch» zu bezeichnen⁸⁶.

Ein solches azyklisches π -Elektronen-System besitzt auch das 5,7-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-diazepin-Kation (XXI). Diese Verbindung ist mit den besprochenen Chelaten isoelektronisch, und das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom wird leicht substituiert, wobei es scheint, daß der Mechanismus der Bromierung und Jodierung wie bei aromatischen Verbindungen vor sich geht, d. h. daß eine elektrophile Substitution vorliegt. Die Bezeichnung «quasiaromatisch» sollte nun nicht mit dem Ausdruck «pseudoaromatisch» verwechselt werden, der bei Verbindungen anzuwenden ist, die formal ein konjugiertes Doppelbindungssystem besitzen, jedoch nicht durch Mesomerie stabilisiert werden können und keine aromatischen Eigenschaften aufzeigen, wie dies z. B. bei den Pentalenen oder auch bei Cyclooctatetraenen der Fall ist⁹⁰.



Der 2:1-Komplex des Berylliums mit Acetylaceton (XXII) ist sehr stabil; er hydrolysiert erst in kochendem Wasser und kann unzersetzt destilliert werden. Ähnliche Eigenschaften weisen auch die Zink- und Cadmium-Acetylacetonate auf⁹¹. Vergleichbar mit den eben besprochenen Komplexen sind die aus Dialkyl- oder Diarylbor-monochlorid und Acetessigester darstellbaren Komplexe, die nach IR-Spektren die Ringstrukturen XXIII besitzen. Nicht zyklisierbare Dialkyl- bzw. Diarylborinate hydrolysieren in wässrigen Lösungen sofort, die Acetessigesterderivate (XXIII) hingegen sind viel stabiler; so kann beim Acetessigesterdiphenylborinat selbst in 3N Salzsäure nach fünf Stunden keine Hydrolyse festgestellt werden⁹². Die bemerkenswerte Stabilität aller dieser Verbindungen wurde auf eine Aromatizität des Chelatringes zurückgeführt⁹².



⁸⁴ E. BAYER, H. A. BRUNE und K. L. HOCK, *Angew. Chem.* 74 (1962) 872.

⁸⁵ M. CALVIN und K. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 2003.

⁸⁶ J. P. COLLMAN, *The Chemistry of Quasiaromatic Metal Chelates* (in: *Reactions of Coordinated Ligands*⁸⁷, S. 78); R. H. BAKER, J. P. COLLMAN und R. L. MARSHALL, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3216.

⁸⁷ Übersichtsartikel: J. P. COLLMAN, *Angew. Chem.* 77 (1965) 154–61.

⁸⁸ Die Kristallstruktur von Eisen (III) triacetylacetonat wurde röntgenographisch bestimmt. Die Chelatringe sind eben, die Fe–O-Abstände kleiner als erwartet: R. B. ROOF jr., *Acta Cryst.* 9 (1956) 781; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 37h.

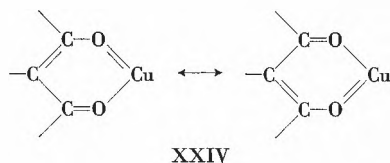
⁸⁹ D. M. G. LLOYD und D. R. MARSHALL, *Chem. & Ind.* 1964, 1760.

⁹⁰ An dieser Definition wurde Kritik geübt von A. P. MARCHAND, *Chem. & Ind.* 1965, 161.

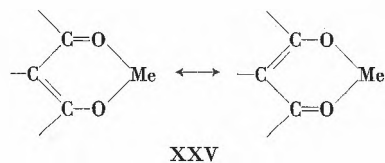
⁹¹ N. V. SIDGWICK, *Chemical Elements and Their Compounds*, Clarendon Press, Oxford 1950, S. 213, 283.

⁹² W. GERRARD, M. F. LAPPERT und R. SHAFFERMAN, *Chem. & Ind.* 1958, 722.

CALVIN und WILSON⁸⁵ untersuchten die Cu-Chelate von Acetylaceton, Acetessigester, Hydroxynaphthaldehyden und verschiedenen Derivaten des Salicylaldehyds. In diesem Zusammenhang kamen sie zum Schluß, daß die Stabilität dieser Komplexe mit steigender π -Elektronendichte der in der Enolform in den Chelatring eingehenden C=C-Bindung zunimmt⁹³, und formulieren dieselben dann aromatisch (XXIV).



NMR- und UV-spektroskopische Untersuchungen an Acetylacetonaten von HOLM und COTTON⁹⁴ ergaben jedoch, daß am zentralen C-Atom (3-Stellung) keine wesentlichen Änderungen der Elektronendichte durch Chelatbildung beobachtet werden können. Sie formulieren diese Komplexe nach XXV.



Diese Formulierung entspricht der von XX, so daß diese Komplexe – nach der Definition von LLOYD und MARSHALL⁸⁹ – als quasiaromatisch zu bezeichnen sind. Dies erscheint insbesondere im Falle von Cu^{2+} plausibel, da Cu^{2+} keine zur π -Bindung geeigneten freien 3d-Orbitale mehr besitzt. Daß jedoch trotzdem gewisse π -Wechselwirkungen des Liganden mit dem Cu^{2+} -Ion vorhanden sind, ist nach JONES, POOLE, TOMKINSON und WILLIAMS⁹⁵, die sich mit den Kupferchelaten von Salicylaldehyd beschäftigt haben, anzunehmen. Diese Autoren haben – da

nach TICHANE und BENNETT⁹⁶ Cu^{2+} als σ -Elektronenakzeptor, aber als π -Elektronendonator auftritt – die Aciditätskonstanten verschiedener Salicylaldehyd-Derivate mit den Komplexstabilitätskonstanten verglichen, um so das Verhalten des Protons im Vergleich mit Cu^{2+} zu erfassen. Sie haben gezeigt⁹⁵, daß die von CALVIN und WILSON⁸⁵ diskutierten Ligandsysteme als $d\pi$ -Elektronenakzeptoren fungieren können, d.h. die Stabilisierung in den betrachteten Kupferchelaten kann einer Elektronenverschiebung vom Cu zum Liganden zugeschrieben werden, während nach CALVIN und WILSON der Ligand als π -Elektronendonator fungieren würde. In Übereinstimmung hiermit steht, daß Substituenten in 3- oder 5-Stellung die $d-d^*$ -Absorptionsbanden gegenüber den auf Grund der pK -Werte erwarteten verschieben, und zwar nach längeren Wellenlängen, wenn es sich um π -Elektronendonoren, nach kürzeren, wenn es sich um π -Elektronenakzeptoren handelt⁹⁵. Beispiele hierfür sind die Cu^{2+} -Komplexe von 5-Nitro- und 5-Brom-salicylaldehyd.

Die im vorhergehenden gegebene Übersicht zeigt die Wandlungen, die der Begriff «aromatisch» im Laufe der Zeit erfahren hat: Ursprünglich Bezeichnung einer Geruchseigenschaft, wird er in der Folge einer chemischen Stoffklasse zugeordnet, deren enorme Entwicklung in präparativer Richtung – ermöglicht vor allem durch die charakteristische elektrophile Substituierbarkeit – zu neuen Erkenntnissen über die Natur dieser Stoffklasse führt. Diesen Erkenntnissen stellt sich dann eine quantenchemische Theorie zur Seite, in welcher sich der Begriff der «Aromatizität» von der zyklischen Delokalisierung von π -Elektronen her ableitet. In jüngster Zeit schließlich hat – vor allem durch die Auffindung von Metallchelaten mit «aromatischen» Eigenschaften – dieser Begriff Erweiterungen erfahren, die – durch die Ausdrücke «pseudo»- und «quasi»-aromatisch nur vorläufig abgegrenzt – sich heute noch in voller experimenteller und theoretischer Entwicklung befinden.

Herr Professor H. ERLNMEYER hat die vorliegende Zusammenstellung angeregt; hierfür und für zahlreiche Diskussionen sei ihm auch an dieser Stelle gedankt. Den Herren PD Dr. H. BRINTZINGER, PD Dr. P. HEMMERICH und Dr. B. PRIJS danken wir für Ratschläge bei der Abfassung des vorliegenden Manuskriptes.

⁹³ Vgl. hierzu auch die Untersuchungen an Hydroxythiophen-carbonsäureäthylestern: A. COURTIN, Diss. Basel 1965; A. COURTIN und H. Sigel, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 617.

⁹⁴ R. H. HOLM und F. A. COTTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5658.

⁹⁵ J. G. JONES, J. B. POOLE, J. C. TOMKINSON und R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1958, 2001.

⁹⁶ R. M. TICHANE und W. E. BENNETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1293.

Farbstoffsensibilisatoren

Ein Überblick über die neueren Entwicklungen*

Von HANS ZWICKY

Typon AG, Burgdorf

Einleitung

Nachdem im Rahmen der Kolloquien am photographischen Institut der ETH die spektrale Sensibilisierung photographischer Emulsionen schon mehrmals behandelt wurde¹, lag es nahe, als Ergänzung zu den mehr physikalisch-chemischen Fragestellungen einmal die Farbstoffe selbst, die diese für die Photographie sehr wichtige Erscheinung verursachen, ein wenig näher zu betrachten. Die synthetischen Fragen wurden, mit einer Ausnahme, absichtlich nicht miteinbezogen. Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über die Farbstoffe, die heute dem Emulsionär für die spektrale Sensibilisierung seiner Emulsionen zur Verfügung stehen.

Der größte Teil der Fortschritte auf diesem Gebiet wird in Patenten veröffentlicht². Es ist deshalb auch nicht möglich, eine Beurteilung der Wirksamkeit der beschriebenen Farbstoffe durchzuführen. Zudem werden an einen spektralen Sensibilisator verschiedenste Ansprüche gestellt. Es ist oft nicht nur die Sensibilisierungsintensität, die ausschlaggebend ist. Es kann der Sensibilisierungsbereich, die Auswaschbarkeit, die Verträglichkeit mit Farbstoffkomponenten oder irgendeine andere Eigenschaft sein, die im Vordergrund steht. Im weiteren stellt der Farbstoff nur den einen Teil des Systems dar. Der andere Teil ist das Halogensilberkorn oder, in der Gesamtheit betrachtet, die Emulsion. Nicht jede Halogensilberemulsion läßt sich gleich gut sensibilisieren, und die Qualitäten zweier Farbstoffe können in zwei verschiedenen Emulsionen recht verschieden sein, denn es gibt noch andere Emulsionsbestandteile, die sich unter Umständen auch um einen Platz an der Halogensilberkornoberfläche bewerben. Ferner kann gerade diese Kornoberfläche selbst einen maßgebenden Einfluß ausüben. Es ist nicht gleich, ob wir eine [100]-Fläche oder eine [111]-Fläche sensibilisieren müssen³; auch der Ordnungszustand an der Kristalloberfläche kann einen Einfluß haben. So wurde z.B. nachgewiesen, daß die

J-Bande von Farbstoffen⁴ an gut ausgebildeten Halogensilberoberflächen bei niedrigeren Farbstoffkonzentrationen gebildet wird als bei schlecht ausgebildeten Flächen⁵. Selbstverständlich spielt die Zusammensetzung des Halogensilbers ebenfalls eine Rolle. Eine jodidreiche Bromjodsilberemulsion sensibilisiert sich nicht gleich wie eine Chlorsilberemulsion.

Farbstoffe

Mit ganz wenigen Ausnahmen gehören alle spektralen Sensibilisatoren zu den Polymethinfarbstoffen. Es sind jedoch nicht alle Polymethinfarbstoffe Sensibilisatoren. Ein Polymethinfarbstoff besteht aus drei wesentlichen Elementen, nämlich der Polymethinkette mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, einer Elektronenakzeptor- und einer Elektronendonatorgruppe. Von den vielen möglichen Elektronenakzeptor- und -donatorgruppen führen nur einige zu brauchbaren Sensibilisatoren. Die wichtigsten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Elektronenakzeptor- und -donatorgruppen in spektralen Sensibilisatoren $A-CH-(CH=CH)_n-B$

A = Elektronenakzeptor	B = Elektronendonator
$=N^+$	$-N^-$
$O=C$	$>C-O^-$
$N \equiv C-$	$=C=N^-$
$>P^+$	$=P^-$

Für den Absorptionsbereich eines Farbstoffes sind verantwortlich: die Kettenlänge, die Art von Akzeptor- und Donatorgruppe und die Substituenten in der Kette und an den Endgruppen. Die verschiedenen Akzeptor- und Donatorgruppen können über Polymethinketten verschiedener Länge kombiniert werden, was eine große Mannigfaltigkeit von Farbstofftypen ergibt (Tabelle 2).

* Nach einem am 3. Dezember 1964 im Photographischen Institut der ETH gehaltenen Kolloquiumsvortrag.

¹ H. ZWICKY, *Chimia* 9 (1955) 37. Siehe auch H. ZWICKY, *Chimia* 15 (1961) 300; B. H. CAROLL, *Photographic Science, Symposium, Zürich 1961*, The Focal Press, London/New York.

² Neuere zusammenfassende Arbeiten sind: F. M. HAMER, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, Interscience Publishers, New York/London 1964. O. RIESTER, Polymethinfarbstoffe, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band 14.

³ H. BORGINON und V. DANCKAERT, *Photogr. Korr.* 98 (1962) 74.

⁴ Siehe z. B. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, revised edition, The Macmillan Co., New York.

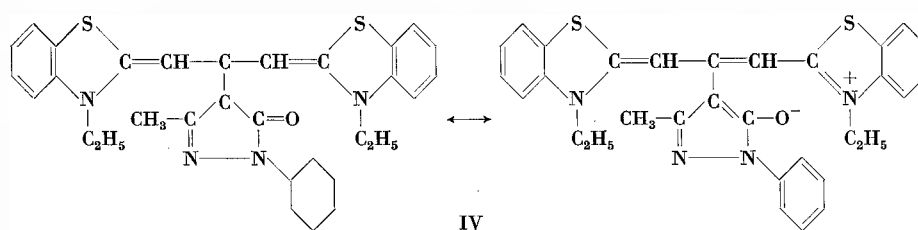
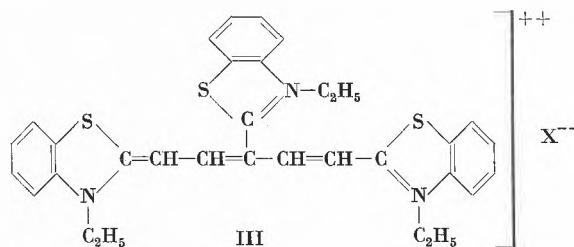
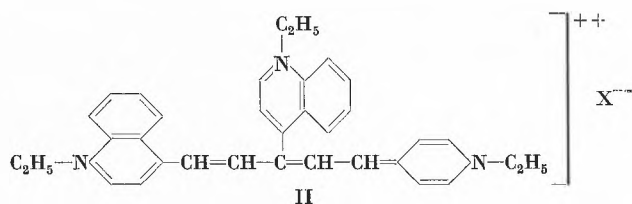
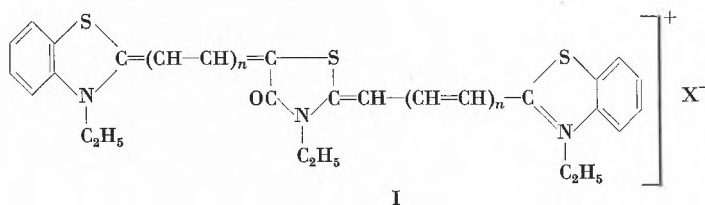
⁵ S. BOYER und J. CAPPELAERE, *J. Chim. Physique* 60 (1963) 1123.

Eine erste Unterteilung kann gemacht werden nach der Ladung des Farbstoffmoleküls. Es gibt kationische, anionische und neutrale Farbstoffe.

Bei den kationischen Farbstoffen ist die größte und wichtigste Gruppe die der Cyanine. Als besondere Typen sind in der Tabelle die Streptocyanine und die Hemicyanine aufgeführt. Zwei nicht aufgeführte Varianten, die in der Literatur oft noch vorkommen, sind die Pseudocyanine und die Isocyanine. Beides sind Farbstoffe, die

Von den Farbstoffanionen sind zu erwähnen die Oxonole und zwei zu den Nitrilfarbstoffen gehörende Typen. Ein den Streptocyaninen analoges Oxonol ist das Anion des Glutacondialdehydes.

Durch Kombination der negativen und der positiven Ladungsträger gelangen wir zu den Neutrocyaninen. Die wichtigste Gruppe stellen hier die Merocyanine dar. Eine Untergruppe davon wird fälschlicherweise in Anlehnung an die Hemicyanine als Hemioxonole bezeichnet.

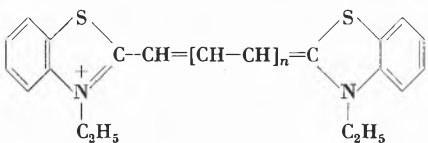
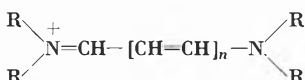
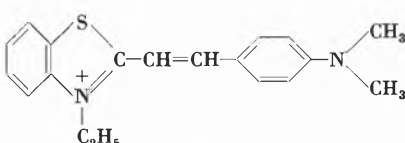
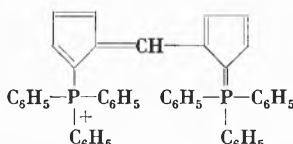
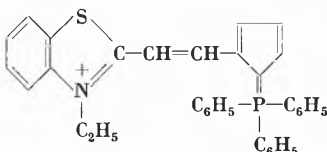
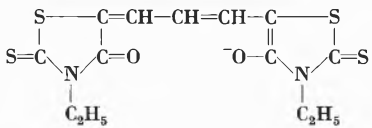


mindestens einen Chinolinkern enthalten. Die Pseudocyanine sind in 2-Stellung, die Isocyanine in 4-Stellung über eine Polymethinkette mit einem zweiten Kern verbunden. Die Phosphoranalogen zu den Cyaninen sind die Phosphinine⁶. Als Phosphinine werden auch alle anderen Phosphor enthaltenden Kombinationen bezeichnet.

Neben diesen Grundtypen haben eine ganze Anzahl komplizierter aufgebaute Farbstoffe größere Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen erlangt, von denen nur drei aufgeführt werden sollen. Eine erste Gruppe von Farbstoffen wird als Rhodacyanine bezeichnet. Ein Beispiel gibt I. Eine zweite Gruppe bilden die Farbstoffe mit dem Neocyanintyp (II und III), und eine dritte Gruppe sind die allopolaren Farbstoffe (IV).

⁶ A. VAN DORMAEL, J. NYS und H. DEFOORTER, *Sci. Ind. Photogr.* 31 (1960) 389; *Z. wiss. Photogr.* 54 (1960) 152.

Tabelle 2. Zusammenstellung der als Sensibilisatoren verwendeten Polymethinfarbstoffe

Elektronenakzeptor	Elektronendonator	Ladung	Beispiel	Bezeichnung
=N^+	-N-	+		Cyanin
		+		Streptocyanin
		+		Hemicyanin
=P^+	=P-	+		Phosphinin
=N^+	=P-	+		Phosphinin
O=C-	-C-O^-	-		Oxonol
		-	$\text{O=CH-CH=CH-CH=CH-O}^-$	Glutacondialdehyd

$\text{N}\equiv\text{C}-$	$\text{C}\equiv\text{N}^-$	—	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{C}\equiv\text{N}^- \end{array}$	Nitrilfarbstoffe
$\text{N}\equiv\text{C}-$	$\text{C}\equiv\text{O}^-$	—	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Merocyanin
$\text{O}=\text{C}$	N	○	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \end{array}$	Hemioxonol
$\text{N}\equiv\text{C}-$	N	○	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{N} \end{array}$	Nitrilfarbstoff
$\text{O}=\text{C}-$	P	○	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \end{array}$	Phosphinin
$\text{N}\equiv\text{C}-$	P	○	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Phosphinin

Bei den Rhodacyaninen liegt ein Merocyanin, kombiniert mit einem Cyanin, vor. Die Kettenlängen in den beiden Resonanzsystemen sind variierbar. Diese Gruppe enthält eine ganze Anzahl sehr guter «kupplertester» Sensibilisatoren mit engem Sensibilisierungsbereich, wie dies für Coloremulsionen nötig ist. Der Rhodaninkern kann auch durch andere Ringsysteme, wie z. B. den des Hydantoins, ersetzt werden⁷.

Mit dem Gerüst des Neocyanins lassen sich eine ganze Anzahl Farbstoffe aufbauen, von welchen III ein Beispiel mit gleichen Kernen gibt. Wird in diesen dreikernigen Farbstoffen der eine Kern durch eine Ketomethylenkomponente ausgetauscht, gelangt man zu merocyaninähnlichen Farbstoffen wie IV, wobei aber aus räumlichen Gründen die Kerne oft nicht mehr in einer Ebene liegen können. Sobald jedoch einer der Kerne aus der Ebene der andern beiden herausgedreht wird, scheidet er an der Beteiligung am Resonanzsystem aus und hat auf die Absorption höchstens noch einen geringen Einfluß als gewöhnlicher Kettensubstituent. Es gibt deshalb von V zwei verschiedene Farbstoffe, nämlich ein Cyanin mit einer Pyrazolengruppe als Kettensubstituent und ein Merocyanin mit einer Benzthiazolgruppe als Kettensubstituent. Die erste Form bedingt eine vollständige Ladungstrennung zu einem Cyaninkation und einem Pyrazolonatanion (holopolare Form), ein an sich wenig stabiler Zustand, der aber durch stark polare Lösungsmittel stabilisiert werden kann⁸.

Neben diesen erwähnten Möglichkeiten für den Aufbau mehrkerniger Farbstoffe gibt es noch viele andere, bei denen die Resonanzsysteme mehr oder weniger getrennt sind. Man kann die Rhodacyanine erweitern zu vier- und mehrkernigen Farbstoffen, oder man kann bifunktionelle Ausgangsmaterialien verwenden und auf diese Weise im Prinzip höher molekulare Farbstoffe herstellen. Die aufgeführten Beispiele enthalten aber alle wesentlichen Bestandteile der bis heute verwendeten Prinzipien, und die neueren Entwicklungen bewegen sich alle in diesem Rahmen.

Im folgenden sollen die einzelnen Bauelemente etwas näher besprochen werden, nämlich die basischen Heterozyklen mit aktiver Methylgruppe, die Ketomethylenverbindungen, die Stickstoffsubstituenten und die Kettensubstituenten.

Basische Kerne für Cyaninfarbstoffe

Die Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der schon seit längerer Zeit verwendeten und auch heute noch viel gebrauchten basischen Heterozyklen. Es sind dies bei den fünfgliedrigen Ringen: Pyrrol, Pyrolin, Pyrazolenin, Oxazolin, Thiazolin, Selenazolin, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Selenazol, Oxodiazol, Thiodiazol und Triazol. Bei den Sechsringen werden verwendet: Pyridin, Pyri-

midin, Pyridazin, Pentoxazolin und Pentiazin. Eine sehr wichtige Gruppe stellen die fünfgliedrigen Heterozyklen mit ankondensiertem Benzolring dar, nämlich: Indolenin, Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol und mit sechsgliedrigem Ring das Chinolin.

Mit allen sechs Ringsystemen der letzten Gruppe können ausgezeichnete Farbstoffe hergestellt werden, wobei symmetrische und asymmetrische Trimethincyanine mit geeigneten Substituenten im Benzolring und in der Polymethinkette in Frage kommen.

Die Tabelle 4 gibt die wichtigsten Ringsysteme aus neuerer Zeit, wobei aber kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird. In verschiedenen Fällen kann man sich fragen, ob diese Kerne einfach als Substitutionsprodukte älterer Kerne aufzufassen seien, z. B. die Bis-Thiazole⁹, die Benzthiazolo-benzthiazole¹⁰, die Oxazolo-Benzthiazole¹¹, Triazolo- und Tetrazolochinolin¹² und die Diazaindene¹³.

Recht eingehend bearbeitet wurden die Pyroleninfarbstoffe¹⁴. In neuerer Zeit wird auch das Tetrazol verwendet¹⁵, das, in Merocyaninen eingesetzt, gute Farbstoffe liefert. Zwei weitere untersuchte Ringsysteme sind das Perimidin¹⁶ und das Benzisoxazol¹⁷.

Auffallend ist die starke Bearbeitung der Azaindene. Dies mag mit der Tatsache in Zusammenhang stehen, daß mit dem Ringsystem des Indolizins, besonders des Tri- und Tetrazaindolizins, sehr gute Stabilisatoren für die photographische Schicht gefunden wurden¹⁸. Als Beispiele seien einige Tri-, Tetra- und Pentazaindene erwähnt, die man für die Synthese von Sensibilisatoren verwendet hat¹⁹. Zu der gleichen Gruppe können auch das Triazolobenzthiazol²⁰ und das Pyrimidobenzimidazol²¹ gezählt werden.

Neben der Suche nach neuen Ausgangsbasen hat man selbstverständlich an den älteren Basen nach neuen Substituenten gesucht. Zu den bekannten Alkylgruppen, den ankondensierten Benzringen, den Arylgruppen, Alkoxy- und Thioäthergruppen, Cyclohexan- und Cyclopentanringen und den Halogenen treten heute recht komplizierte Substituenten, wie Benzoxazol und Benzimidazol²². Es ist naheliegend, daß man an Basen, die bekanntermassen gute Farbstoffe liefern, die präparativen Möglichkeiten von Substituentenvariationen auszuschöpfen versucht. Es seien nur zwei Beispiele erwähnt:

⁷ DDR 24642, Belg. P. 593 004.

⁸ L. G. S. BROOKER, *Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie 1955*, Birkhäuser, Basel.

⁹ U. S. P. 2553 502.

¹⁰ O. NEUNHOEFFER und G. BORNKOW, *Chem. Ber.* 95 (1962) 616. U. CHIODONI und B. MARIANI, *Ann. Chim. (Rome)* 1963, 741.

¹¹ Brit. P. 853 724.

¹² Fr. P. 1 162 947, Belg. P. 539 643.

¹³ Brit. P. 870 753, Brit. P. 841 588.

¹⁴ Brit. P. 906 802, 906 804.

¹⁵ U. S. P. 2 770 620.

¹⁶ R. A. JEFFREYS, *J. Chem. Soc.* 1955, 2394.

¹⁷ U. S. P. 3 071 467, Fr. P. 1 321 656.

¹⁸ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 2.

¹⁹ Brit. P. 839 020, 862 825, 871 113, Belg. P. 540 630.

²⁰ U. S. P. 2 870 014, 2 852 384, Fr. P. 1 138 331.

²¹ Fr. P. 1 337 620.

²² DDR 19683, *Abstr. Photogr. Sci. & Eng.* 3 (1964) 186.

Führt man im Methylbenzoxazol in 5-Stellung eine Phenylgruppe ein, so gibt diese Base als symmetrischer Trimethinfarbstoff mit einer Meso-Äthylgruppe einen Farbstoff mit einer sehr intensiven Gelb-Grün-Sensibilisierung. Hier kann man mit Erfolg auch Furoyl- und Thienylgruppen einführen²³. Dies lohnt sich unter Umständen auch dann, wenn die Ausgangsmaterialien schwer zugänglich sind.

Das zweite Beispiel betrifft die Benzimidazolfarbstoffe. Es ist bekannt, daß man durch Chlorsubstitution in 5-

und 6-Stellung des Benzimidazols die Qualität der Farbstoffe gegenüber den nicht substituierten Verbindungen wesentlich verbessern kann. Auch hier versucht man durch Substitutionen mit Brom und Fluor, mit Nitrilgruppen, mit Acylgruppen, mit Acylaminogruppen usw., eventuell in Kombination mit andern Substituenten, zu ebenbürtigen oder besseren Farbstoffen zu gelangen²⁴. Es gibt außerordentlich viele Möglichkeiten; die Kunst liegt hier auf der präparativen Seite.

²³ Schw. P. 369017, 373259, D. Auslegeschrift 1063028.

²⁴ Brit. P. 955962, 955964, Belg. P. 540705, 590607, Can. P. 564975, DDR 23539.

Tabelle 3. Ältere basische Kerne für Cyaninfarbstoffe

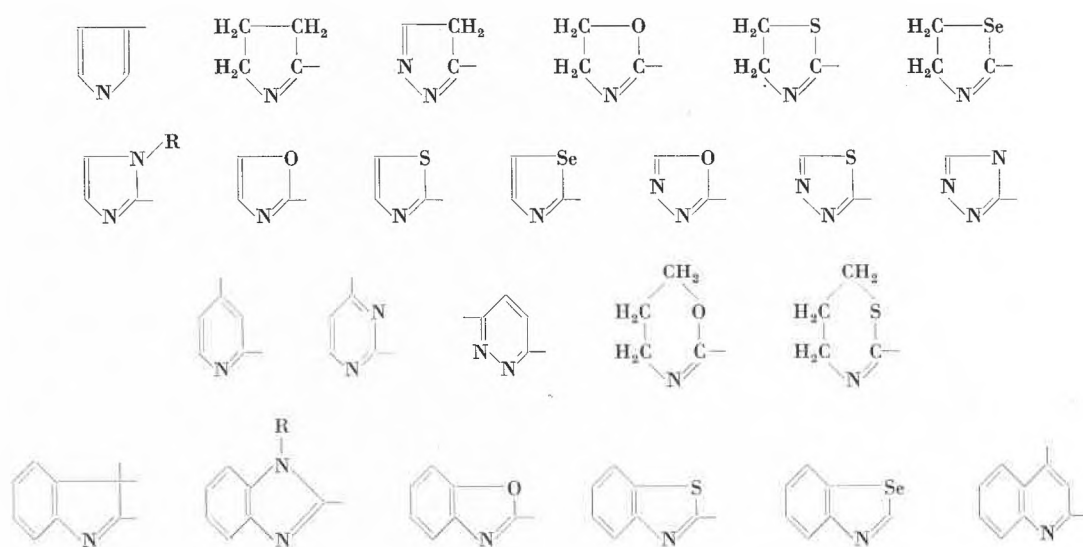
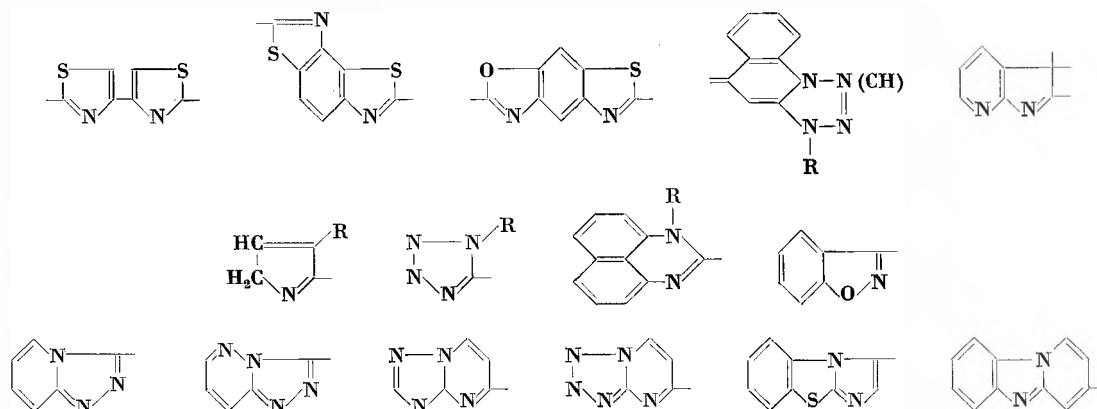


Tabelle 4. Neuere basische Kerne für Cyaninfarbstoffe



Ketomethylene für Merocyanine

Zu den schon längere Zeit bekannten und zum Teil mit großem Erfolg verwendeten Ketomethylenen zählen die Thiohydantoine, Thiooxazolidone, Rhodanine, die beiden Pyrimidazolone, Pyrazolone, das Indandion, das

²⁵ U.S.P. 2556545.

²⁶ J. Chem. Soc. 1951, 2185, 1955, 1791.

²⁷ U.S.P. 2561245, Can.P. 508146.

²⁸ U.S.P. 2865917, 2719152.

²⁹ U.S.P. 2748114, Belg.P. 539724.

³⁰ U.S.P. 303681, Brit.P. 908424, Belg.P. 578052.

³¹ Fr.P. 1228475.

³² U.S.P. 2527265, 2527266.

³³ Brit.P. 874809.

³⁴ U.S.P. 2569418.

³⁵ U.S.P. 2584314.

³⁶ Brit.P. 807460, Can.P. 580413.

³⁷ Fr.P. 1167731, Can.P. 593297.

Thionaphthenon und die Thiobarbitursäurederivate (Tabelle 5).

Eine Auswahl neuerer Ketomethylene gibt die Tabelle 6. In den meisten Fällen handelt es sich um nahe Verwandte der älteren Heterozyklen, die zum Teil als deren Substitutionsprodukte aufgefaßt werden können²⁵⁻³⁵.

Wie bei den basischen Kernen wurden auch bei den Ketomethylenen die verschiedensten Substituenten geprüft. So hat man im Rhodanin- und Thiohydantoinring neben den bekannten Alkyl- und Arylgruppen Carboxyalkyl und Sulfoalkylgruppen u. a. eingeführt, um die Löslichkeit und die Auswaschbarkeit zu verbessern. Das gleiche Ziel versuchte man aber auch mit basischen Gruppen zu erreichen wie Pyridyl, z. B. im N-Pyridylrhodanin³⁶ und N-Pyridylthiohydantoin³⁷.

Tabelle 5. Ältere Ketomethylene für Merocyanine

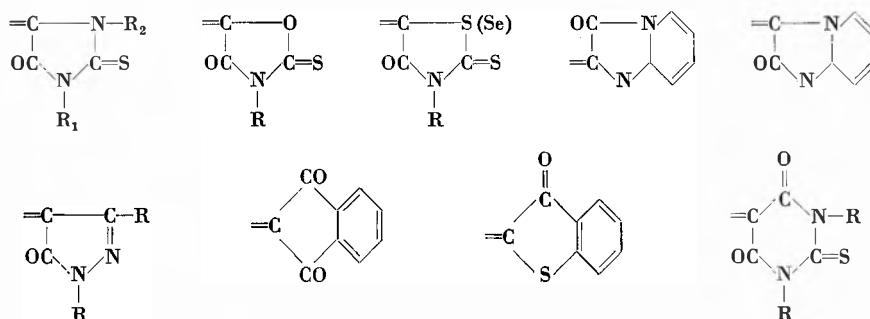
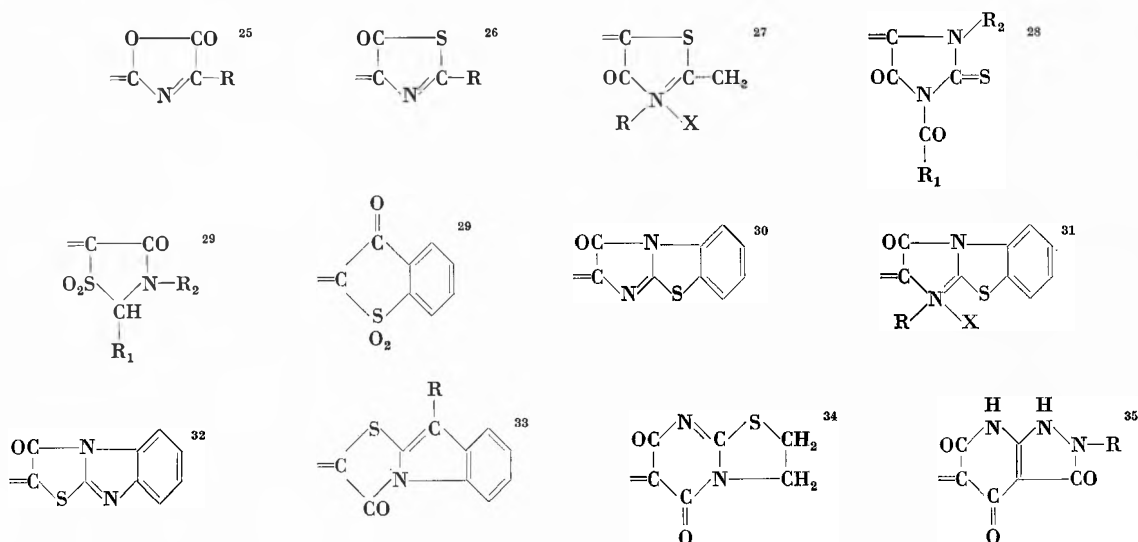


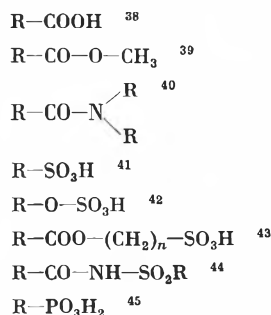
Tabelle 6. Neuere Ketomethylene für Merocyanine



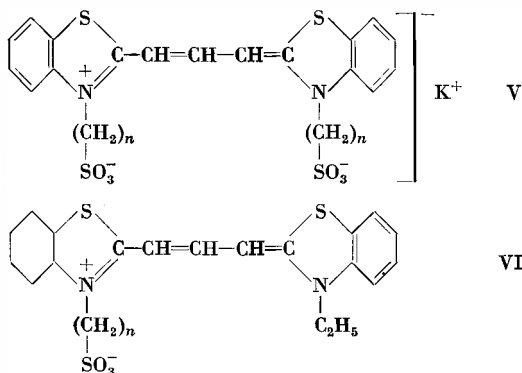
Stickstoffsubstituenten

Die Substituenten an den Stickstoffatomen beeinflussen im allgemeinen die Lage der Absorptionsbanden eines Polymethinfarbstoffes nicht sehr wesentlich. Für die Verwendbarkeit der betreffenden Farbstoffe als Sensibilisatoren können sie aber unter Umständen von ausschlaggebender Bedeutung sein. Früher hat man fast ausschließlich niedrige Alkylgruppen, wie Methyl-, Äthyl- und Propylgruppen, verwendet. Dazu kamen Hydroxyalkylgruppen und deren Ester sowie zyklische Substituenten und bifunktionelle Quaternierungsmittel, die zu mehrkernigen Farbstoffen führten. Mit dem Aufkommen des Farbfilmes zeigten sich aber große Schwierigkeiten, indem viele Farbstoffe nicht komponentenfest waren. Der Sensibilisator wurde von der Halogensilberkornoberfläche verdrängt. Abgesehen von den bereits erwähnten Rhodacyaninen erwiesen sich Farbstoffe mit sauren Stickstoffsubstituenten diesbezüglich viel günstiger, und auch die Auswaschbarkeit der Farbstoffe konnte im allgemeinen wesentlich verbessert werden. Die Tabelle 7 zeigt einige dieser neueren Stickstoffsubstituenten.

Tabelle 7. Stickstoffsubstituenten für basische Kerne



Werden für ein Cyanin zwei saure Substituenten verwendet, so entsteht aus dem Farbstoffkation ein Anion (V); mit nur einem Substituenten bildet sich ein Betain (VI).



³⁸ DRP 704141, K. MEYER, *Z. wiss. Photograph.* 52 (1958) 170.

³⁹ D. Auslegeschrift 1159577.

⁴⁰ Belg. P. 542012.

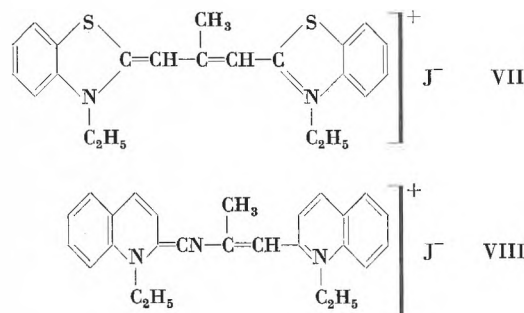
⁴¹ z. B. U. S. P. 2503776, D. Auslegeschrift 1163671.

Fr. P. 1318099.

⁴² Belg. P. 548605.

Kettensubstituenten

Durch Einführung von Substituenten in die Polymethinkette lassen sich in vielen Fällen die sensibilisierenden Eigenschaften eines Farbstoffes wesentlich beeinflussen. Das bekannteste Beispiel dafür sind die beiden Farbstoffe VII und VIII.



Während im ersten Fall durch Einführung einer Methylgruppe die sensibilisierenden Eigenschaften voll und ganz erhalten bleiben, wirkt die gleiche Methylgruppe im zweiten Fall gegenteilig. Der Farbstoff VIII sensibilisiert nicht mehr. BRKOOER gab dafür auch die Begründung⁴⁶. Im Benzthiotrimethincyanin führt die Methylgruppe zu einem kompakteren Farbstoff, die Van-der-Waals-Radien überlappen aber noch nicht, und der Farbstoff behält seine ebene Gestalt. Beim methylsubstituierten Pinacyanol (VII) dagegen ist eine ebene Konfiguration nicht mehr möglich, die beiden Stickstoffkerne liegen nicht mehr mit der Polymethinkette in einer Ebene, und der Farbstoff sensibilisiert nicht mehr. Die Erfahrung lehrte, daß die kompakten Farbstoffe besonders leicht J-Aggregate an der Halogensilberoberfläche ausbilden, die durch ihre hohe Intensität ausgezeichnet sind. Durch Einführung einfacher Mesosubstituenten, insbesondere an Trimethinfarbstoffen, wird es deshalb möglich, bei vielen Farbstoffen einen wesentlichen Einfluß auf ihre Eigenschaften als spektrale Sensibilisatoren auszuüben.

Die bekanntesten Meso-Substituenten sind die Methyl- und Äthylgruppe, man kann aber auch Phenyl-, Alkoxy- und Alkylmercaptogruppen sowie Halogen einführen. Mesosubstituierte Farbstoffe sind in gewissem Sinne auch viele der bereits besprochenen mehrkernigen Sensibilisatoren. Verschiedentlich wurden in neuerer Zeit Kettenüberbrückungen durch Alkylgruppen untersucht⁴⁷⁻⁵¹. Ein Beispiel dafür zeigt das Merocyanin IX.

⁴³ Brit. P. 886271.

⁴⁴ D. Auslegeschrift 1081311, Brit. P. 904332.

⁴⁵ Brit. P. 886270.

⁴⁶ L. G. S. BROOKER, *Science and Application of Photography*, London 1955.

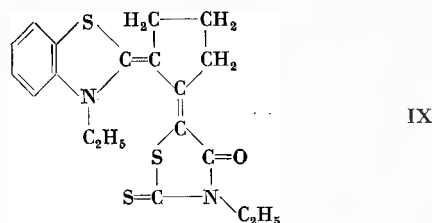
⁴⁷ G. E. FICHEN und J. D. KENDALL, *Chimia* 15 (1961) 110.

⁴⁸ Can. P. 564934.

⁴⁹ Fr. P. 1210647, Can. P. 593314.

⁵⁰ Br. P. 868798, Fr. P. 1192173.

⁵¹ Can. P. 660301, Brit. P. 926691.

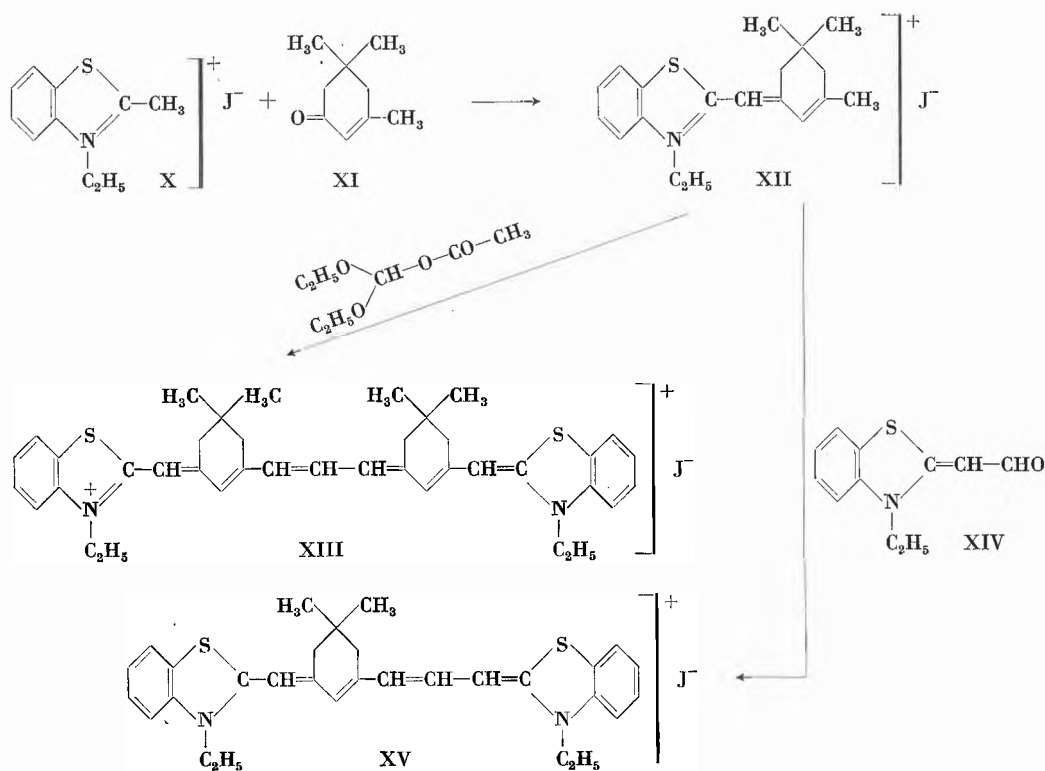


Analoge Überbrückungen sind auch bei Cyaninen möglich.

Wenn diese Kettenüberbrückungen bei den kurzket-
tigen Farbstoffen eine nicht allzu große Rolle spielen
dürften, so ist ihre Bedeutung für die Synthese von lang-
kettigen Infrarotfarbstoffen um so größer. Es hat sich
nämlich gezeigt, daß man auf diese Weise mit gut zu-
gänglichen Ausgangsmaterialien bis zu den Undecamethin-
farbstoffen gelangen kann, wie dies die folgenden
Beispiele zeigen⁸:

Durch Kondensation eines Methylcyclammoniumsal-
zes, z.B. dem des 2-Methylbenzthiazols (X) mit Isophoron
(XI), erhält man ein Zwischenprodukt der Formel XII,
in welchem die endständige Methylgruppe der Polyme-
thinkette eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aufweist. An
dieser aktiven Methylgruppe lassen sich alle die bekann-
ten Reaktionen der «Cyaninchemie» durchführen. Zum
Beispiel gelangt man durch Kondensation mit Diäthoxy-
methylacetat direkt zu einem Undecamethincyanin
(XIII) oder aber mit einem sogenannten ω -Aldehyd
(XIV) zu einem Heptamethincyanin (XV). Durch eine
Waltersche Synthese mit 2-Methylmercaptobenzthiazol-
niumsalz kann man aber auch zu einem Pentamethincya-
nin gelangen.

Man erreicht mit diesen Kettenüberbrückungen bei
den langen Polymethinketten eine Stabilisierung der
losen Moleküle, was sich auf die Wirksamkeit bei der spek-
tralen Sensibilisierung günstig auswirken kann.



Zusammenfassung

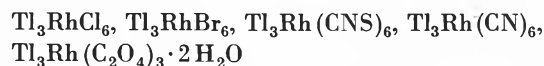
Durch Variationen der Polymethinkette, der Elektronen-
donator- und Elektronenakzeptorgruppen und der Substitu-
enten an diesen wesentlichen Bestandteilen eines Polymethin-
farbstoffes sowie durch Verknüpfung verschiedener chromo-
phorer Systeme steht heute dem Emulsionär zur spektralen
Sensibilisierung seiner Halogensilberemulsionen eine außeror-
dentlich reiche Auswahl von Farbstoffen zur Verfügung. Diese
Reichhaltigkeit ist u.a. eine der Voraussetzungen für die Fort-
schritte der Photographie in neuerer Zeit.

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 an Thallium-trioxalatorhodiat*

Kürzlich stellten V. RIGANTI und T. SOLDI¹ durch chemische Untersuchungen an Thallium-rhodiumkomplexverbindungen die Existenz von fünf Komplexsalzen fest, und zwar:



Wenn man eine wässrige Lösung von $\text{K}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, das nach E. LEIDIE² dargestellt wurde, mit der entsprechenden Menge von Ti_2SO_4 -Lösung versetzt, entstehen beim Eindunsten der Lösung orangefarbene monokline Kristalle, die nach der *c*-Achse verlängerte, flache Prismen darstellen und der Verbindung $\text{Ti}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Analysenwerte	Tl	Rh	H ₂ O
Gefunden	59,60%	9,86%	3,68%
Für $\text{Ti}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet	60,34%	10,11%	3,55%

Die Kristalle sind bis 105 °C beständig; bei dieser Temperatur verlieren sie 1,5 H₂O, und bei 180 °C zerfallen sie schnell.

Die Gitterkonstanten von $\text{Ti}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Dreh-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit ungefilterter CuK-Strahlung bestimmt:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7,91 \pm 0,02 \text{ \AA} & b_0 &= 19,54 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c_0 &= 10,63 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 115^\circ 21' \pm 15' & V &= 1486,1 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,405 : 1 : 0,544.$$

Aus den systematischen Auslöschungen der Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen $[(h0l)]$ für $h+l = \text{ungerade}$ ($0k0$) für $k = \text{ungerade}$ ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/n$.

Aus der pyknometrischen Messung der Dichte

$$d = 4,37 \text{ gcm}^{-3}$$

ergibt sich für die Zahl der Formeleinheiten $\text{Ti}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Elementarzelle 4 (gefunden: 3,85).

Mit dem Zweikreisgoniometer nach P. TERPSTRA³ wurde die Kristallform bestimmt. Der häufigste Habitus ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es sind die Prismen $m\{110\}$, $d\{021\}$, $o\{111\}$ und das Pinakoid $b\{010\}$ vorhanden.

Die Flächen, die dem Pinakoid b entsprechen, herrschen vor (Abb. 1).

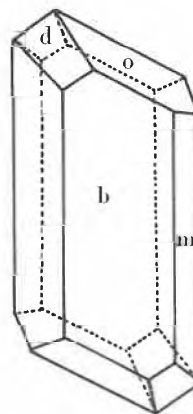


Abb. 1

Das morphologische Achsenverhältnis ist:

$$\begin{aligned} a_0 : b_0 : c_0 &= 0,40 : 1 : 0,52. \\ \beta_{\text{goniom.}} &= 115^\circ 11'. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen mit der röntgenographisch ermittelten monoklinen Elementarzelle überein.

Ich danke Herrn Professor V. RIGANTI für die Überlassung der Kristalle und Frau Dr. T. SOLDI für die pyknometrische Messung der Dichte.

BRUNA BOVIO

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia
(Italia)

* Eingegangen am 9. April 1965.

¹ V. RIGANTI und T. SOLDI, *Ricerca Sci.* 30 (1960) 2157.

² E. LEIDIE, *Ann. Chim. Physique* [6] 17 (1889) 306.

³ W. G. PERDOK und P. TERPSTRA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 385.

Beitrag zur Dünnschichtchromatographie heterozyklischer Stickstoffverbindungen*

Fünfgliedrige heterozyklische Stickstoffverbindungen und entsprechende Derivate mit einem orthokondensierten Benzolkern lassen sich dünnschichtchromatographisch an Kieselgelschichten mit verschiedenen Fließmitteln trennen. Einige dieser Ringstrukturen sind in Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten enthalten und besitzen außerdem, wie die von STAHL und KALDEWEY¹ untersuchten Indolderivate, für die Naturstoffchemie Bedeutung.

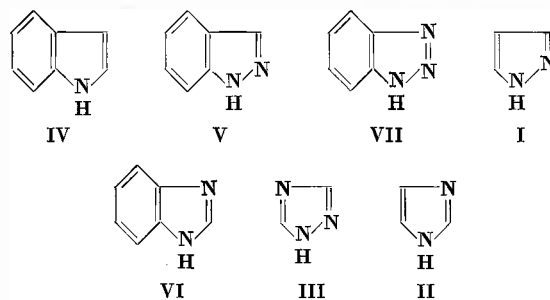
Tabelle 1

Verbindung	E	hR _f -Richtwerte mit			
		BM (90+5)	CM (90+10)	CM (80+20)	BA (50+50)
Pyrazol (I)	33	6	25	47	34
Imidazol (II)	3	1	12	25	6
1,2,4-Triazol (III)	7	0	11	33	12
Indol (IV)	69	48	61	70	64
Indazol (V)	52	14	33	59	50
Benzimidazol (VI)	8	2	18	44	17
1,2,3-Benzotriazol (VII)	45	6	26	45	47

Die Isomerenpaare Pyrazol-Imidazol und Indazol-Benzimidazol unterscheiden sich deutlich im R_f-Wert bei allen benutzten Fließmitteln. Es ist wahrscheinlich, daß die Amidinstruktur des Imidazols, die auch für den stark basischen Charakter der Verbindung verantwortlich ist, das chromatographische Verhalten wesentlich beeinflußt. Die Basizität der Verbindungen stimmt annähernd mit der Lage der R_f-Werte überein: Das schwach ba-

sich reagierende Pyrazol und das Indazol wandern beim Chromatographieren bedeutend weiter als das stark basische Benzimidazol, welches wiederum in der basischen Eigenschaft hinter Imidazol zurückbleibt und daher einen etwas größeren R_f-Wert als dieses besitzt.

Ordnet man die Verbindungen nach fallenden R_f-Werten, so ergibt sich folgende Reihe zunehmender Adsorptionsaffinität:



Es ist zu erkennen, daß das Orthokondensationsprodukt immer links von dem dazugehörigen Grundkörper steht, also jeweils eine geringere Adsorptionsaffinität aufweist.

Die Chromatographie wurde an Schichten aus Kieselgel CAMAG DS-5 durchgeführt. Als Fließmittel dienten Essigsäureäthylester (E), Benzol-Methanol (BM) 90+5, Chloroform-Methanol (CM) 90+10 und 80+20 sowie Benzol-Aceton (BA) 50+50. Zum Sichtbarmachen der Substanzen wurden die Schichten mit ammoniakalischer Silbernitratlösung besprüht und 5 Minuten im UV-Licht (254 mμ) bestrahlt. Dabei entstehen weiße bis hellgraue Flecken auf dunklem Grund.

HANS-JOACHIM PETROWITZ

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

* Eingegangen am 20. April 1965.

¹ E. STAHL und H. KALDEWEY, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 323 (1961) 182.

Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen

4. Mitteilung*: Carbamate

Carbamate, deren herbizide Wirkung auf einer Störung des Zellteilungsvorganges im keimenden Samen beruht, sind für Warmblüter praktisch ungiftig, für Fische dagegen sehr viel gefährlicher. Wir haben an Hand von sechs Derivaten (s. Tabelle 1) eine dünnschichtchromatographische Methode entwickelt und geprüft, wieweit diese sich zur Rückstandsanalyse in Boden und Wasser anwenden läßt. Eines der Derivate, CIPC, wird außerdem als Keimhemmungsmittel in der Kartoffellagerung verwendet. R. LIEBMANN und H.

SCHUMANN¹ beschreiben eine Methode, bei der die untere Erfassungsgrenze für diesen Wirkstoff im Kartoffelextrakt bei 20 μg liegt und geringere Mengen nur nach einer ebenfalls dünnschichtchromatographischen Vortrennung sicher identifiziert werden können. Es lag daher nahe, unsere Methodik auch auf ihre Anwendbarkeit für diese Fragestellung zu prüfen.

* Eingegangen am 5. Juni 1965. 3. Mitteilung: H. G. HENKEL, *Chimia* 19 (1965) 128-31.

¹ R. LIEBMANN und H. SCHUMANN, *Chem. Techn.* 16 (1964) 267-8.

Identifizierung

Das für N-Phenylharnstoff-Derivate beschriebene Identifizierungsverfahren der thermischen Zersetzung auf Kieselgelplatten² ist auch für die Dünnschichtchromatographie der N-Phenylcarbaminsäureester anwendbar. Die unteren Erfassungsgrenzen liegen 30 min nach dem Besprühen zwischen 0,03 und 0,05 µg. Sofort nach dem Aufsprühen des Reagenz sind nur 0,10 µg gut sichtbar.

Mit dem von L. C. MITCHELL³ beschriebenen Phenoxyäthanol/AgNO₃-Reagenz sind nach 20 min Bestrahlen mit ungefiltertem UV-Licht nur 1,0 µg zu erkennen. Liegen keine Extrakte, sondern nur reine Wirkstofflösungen vor, kann auch Rhodamin B als Sprühreagenz verwendet werden. Die Grenzsensibilitäten betragen 0,3 bis 0,5 µg. Das Phenoxyäthanol/AgNO₃-Reagenz ist nach unserer Erfahrung für Rückstandsanalysen ebenfalls nur wenig geeignet, da es auch auf Begleitstoffe anspricht und eine Zuordnung der Wirkstoffflecken dadurch erschwert wird. In den von uns untersuchten Fällen enthielten die Extrakte jedoch keine Komponenten, die mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd eine ähnliche, gelbe Färbung gaben, wie das bei der thermischen Zersetzung entstehende Anilin-Derivat. Die Herstellung der Reagenzien wurde in der 3. Mitteilung beschrieben.

Trennsysteme

Das von uns gebrauchte Nachweisverfahren ist an die Verwendung von Kieselgel-, -gur- oder Al₂O₃-Platten gebunden, da nur in Gegenwart dieser Materialien die thermische Zersetzung erfolgt. Es wird daher folgendes System als geeignet empfohlen (alle Zahlenangaben beziehen sich auf handgegossene Platten der Größe 10 × 20 cm und eine Laufstrecke von 10 cm; Fließmittel in Volumenanteilen):

System 1: 2 g Kieselgel-G (Merck) + 20 mg H₃PO₄. Das Kieselgel wird in 2 ml 1% wss. H₃PO₄ und 5 ml Wasser aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft getrocknet. Steigmittel: Diisopropyläther-Petroläther Kp. 40° bis 60° (1 : 1); Laufzeit 10 min.

Sämtliche untersuchten Carbamate können auf den H₃PO₄-sauren Platten unzersetzt chromatographiert werden. Aktivierte Platten zeigen in diesem Fall gegenüber den luftgetrockneten keine besseren Trenneigenschaften. Dagegen ist die Reproduzierbarkeit der *R_f*-Werte auf den nichtaktivierten Platten sehr viel besser. Dieses System ist auch für den Nachweis der Carbamate in Boden-, Wasser- und Kartoffelextrakten sowie zum Nachweis von 3-Chloranilin neben den Carbamaten gut geeignet.

Eine bessere Trennung der Derivate untereinander erhält man auf Polyamidplatten. Zur genaueren Identifizierung eines Wirkstoffes eignet sich folgendes System:

System 2: 500 mg Polyamidpulver (Woelm) werden in 6 ml Äthanol aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft getrocknet. Steigmittel: Hexan-Chloroform (3 : 1); Laufzeit 15 min.

Als Sprühreagenz ist Rhodamin B gut geeignet (Erfassungsgrenzen etwa 0,3 µg). Da in Gegenwart von Polyamidpulver eine thermische Zersetzung der Carbamate nicht stattfindet, kann *p*-Dimethylaminobenzaldehyd nicht verwendet werden. Die aus jeweils 15 Einzelbestimmungen gemittelten *R_f*-Werte in den beiden Systemen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

		<i>R_f</i> × 100-Werte in System	
		1	2
Phenylcarbaminsäure-isopropylester	IPC	61	72
3-Chlorphenylcarbaminsäureester:			
-isopropyl-	CIPC	62	59
-2-chloräthyl-	CEPC	43	29
-1-chlorisopropyl-	CPPC	53	41
-4-chlorbutin-(2)-yl-	Barban	50	20
-1-methylpropinyl-	BiPC	61	34
3-Chloranilin	—	23	48

Rückstandsanalyse

Das Ziel der Untersuchung war es, festzustellen, bis zu welchen Grenzwerten vorhandener Wirkstoff in Extrakten noch eindeutig erkannt werden kann. Eine genaue quantitative Bestimmung aus der Farbintensität oder Größe der Flecken wurde dagegen nicht angestrebt, da nach unserer Erfahrung neben den verschiedenen Begleitstoffen der Extrakte lediglich eine ungefähre Abschätzung der Wirkstoffmengen möglich ist. Zur Dünnschichtchromatographie wurde System 1 mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd als Reagenz verwendet.

Bodenextrakte: 100 g getrockneter, wirkstoffhaltiger Boden (Dahlemer Sandboden: Humusgehalt 1,10%) werden 30 min mit 150 ml Aceton in der Kälte geschüttelt. Nach zweifacher Filtration wird die Lösung im Wasserbad von 40° am Vakuum auf 1 ml eingengt. Von diesem Konzentrat werden 10 bis 40 µl punktförmig auf die Platte aufgetragen. Nach dem Entwickeln und Belüften wird die Platte 30 min bei 150° im Ofen erhitzt und nach dem Abkühlen mit dem Reagenz besprüht. Nach diesem Verfahren können 0,05 p.p.m. CIPC noch sehr gut erkannt werden.

Kartoffelextrakte: 100 g geschälte Kartoffeln (Sorte Grata; 1964er Ernte) werden mechanisch maceriert und der Wirkstoff mit dem Fruchtfleischbrei gut vermischt. Dann wird der Brei 15 min mit 100 ml Dichlormethan geschüttelt und 20 min zentrifugiert (6000 U/min). Die sich unter dem Fruchtfleischbrei befindende organische Phase wird abgetrennt und die Extraktion mit weiteren 100 ml CH₂Cl₂ wiederholt. Die vereinigten organischen Lösungen werden über Na₂SO₄ getrocknet und am Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 40° auf 1 ml eingengt. Von diesem Extrakt trägt man 2 bis 10 µl auf und behandelt die Platte, wie vorstehend beschrieben. 20 min nach dem Besprühen mit dem Reagenz werden 0,5 p.p.m. CIPC

² H. G. HENKEL, *Chimia* 18 (1964) 252-4.

³ L. C. MITCHELL, *J. Ass. Offic. Agric. Chemists* 44 (1961) 643-712.

noch gut erkannt. Trägt man größere Mengen auf, verschlechtert sich die Trennung der Extraktbegleitstoffe und der Wirkstoffleck wird nicht mehr genügend abgetrennt. Abb. 1 zeigt die Auftrennung von 5 μ l aufgetragenem Extrakt mit 1 p.p.m. CIPC.

Wasserextrakte: 100 ml Wasser (Spree) werden mit 50 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum bei 40° Wasserbadtemperatur auf 0,5 ml eingengt. Da nur sehr wenig Begleitstoffe vorhanden sind, können bis zu 80 μ l aufgetragen werden. 0,02 p.p.m. CIPC werden noch gut erkannt.

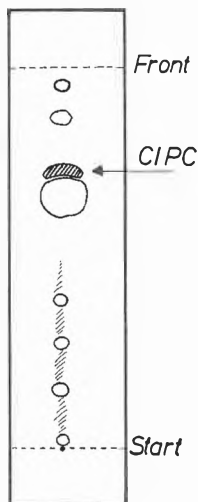


Abb. 1. 5 μ l eines 1 p.p.m. enthaltenden Kartoffelextraktkonzentrats auf einer Kieselgel-G/ H_3PO_4 -Platte

In Tabelle 2 werden für die einzelnen Extrakte die nach unseren Erfahrungen optimale Anzahl von μ l bei punktförmigem Aufbringen und die damit noch gut er-

kennbaren Wirkstoffmengen in p.p.m. zusammengestellt.

Zum guten Erkennen der gelben Flecke betrachtet man die Platten möglichst im Durchlicht mit einer sehr weißen Lichtquelle. Wir verwendeten für diesen Zweck das Desaga-Uvis-Universalgerät.

Tabelle 2

Extrakt	Konzentrat [μ l]	CIPC-Menge [p.p.m.]
Boden	40	0,05
Kartoffel	5	0,50
Wasser	50	0,02

Zusammenfassung

Für sechs herbizidwirksame N-Phenylcarbamate werden zweidünnschichtchromatographische Trennsysteme angegeben. p-Dimethylaminobenzaldehyd eignet sich nach thermischer Spaltung der Derivate als Sprühreagenz. Das Verfahren ist zur Rückstandsanalyse an Boden-, Kartoffel- und Wasserextrakten im 0,02- bis 0,5-p.p.m.-Bereich geeignet.

Die Experimente wurden mit großer Sorgfalt von Fräulein M. UNGEFUGT durchgeführt. Die verwendeten Wirkstoffe stellten uns freundlicherweise verschiedene Firmen zur Verfügung.

HANNS G. HENKEL

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER)
Berlin-Dahlem*

* Postanschrift: 1 Berlin-33, Königin-Luise-Straße 19.

Chemie-Dissertationen 1964

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

- BARTELS HERMANN: *Bildung, Struktur und Stabilität von Sili-cium-Komplexen* (H. ERLÉNMEYER *).
MÜLLER FRANZ: *Modellstudien zur Struktur und Metallaffinität der Flavokoenzyme* (H. ERLÉNMEYER *).
SCHNEIDER PETER WOLFGANG: *Zum Mechanismus der Metall-ionenkatalysierten Hydrolyse von Adenosin-5'-triphosphat (ATP)* (H. ERLÉNMEYER *).
SIGEL HELMUT: *Über das komplexchemische Verhalten von syn-thetischen Nukleotid-Derivaten und -Modellverbindungen* (H. ERLÉNMEYER *).
VONDERSCHMITT DIETER: *Über die Reaktion von Eisen(II)-phtalocyanintetrasulfonat mit molekularem Sauerstoff* (S. FALLAB *).
WÜTHRICH KURT: *Katalyse der Autoxydation von o-Phenylen-diamin durch Kupfer(II)-Ionen in wässriger Lösung* (S. FALLAB *).

Institut für organische Chemie

- BERTSCHINGER CHRISTOPH: *Einfache und multiple Umlagerun-gen bei der Solvolysen von 2-Tosyloxy-methyl-bicyclo(2.2.2)-octan* (C. A. GROB *).

* Dissertationsleiter.

- BÖHNER BEAT: *Über die Konstitution der Antibiotica Roridin A und Roridin D* (CH. TAMM *).
CSEH GYÖRGY: *Die Solvolysen von α -Bromstyrolen* (C. A. GROB *).
EBNER CUNO: *Solvolysen von substituierten γ -Aminoalkylchloriden* (C. A. GROB *).
FETZ ERWIN: *Über die Konstitution der Antibiotica Verrucaridin E, H und J* (CH. TAMM *).
FUCHS HELMUT: *Zur Umlagerung von α -Phenylalkyl-Alkohol und -benzoat. Horizontale Säulenchromatographie im Cello-phanschlauch* (H. DAHN *).
GUTZWILLER JÜRGEN: *Über die Konstitution des Antibiotiums Verrucaridin A* (CH. TAMM *).
JAEGER KNUT: *Die Glykoside der Wurzeln von Congronema Taylorii (Schltr. und Rendle) Bullock oder Marsdenia Taylorii (Schltr. und Rendle)* (T. REICHSTEIN *).
KAUFMANN HEINZ: I. *Die Glykoside der Samen von Valeris solanacea – Isolierungen – Strukturauflösung* (Roth) O. K. – II. *Synthese von 3-O-Methyl-6-desoxy-D-glucose* (T. REICHSTEIN *).
KESSLER WERNER: *Neue Synthesen von α -Amino- ϵ -caprolactam und DL-Lysin* (M. BRENNER *).
KIEFER HANSRUEDI: *Zur Stereochemie der synchronen Fragmentierung* (C. A. GROB *).
LUTZ HANS-JÖRG: *Beitrag zur Stereochemie der Fragmentierungsreaktion* (C. A. GROB *).

- MANZETTI ALDO: *Die stärker wasserlöslichen Glykoside aus Streblus asper* LOUR (T. REICHSTEIN *).
- MÜHLRADT PETER: *Die Cardenolide der Samen von Antiaris toxicaria* Lesh (T. REICHSTEIN *).
- SCHER MARCEL: *Geschützte Hydrazide in der Peptidchemie* (M. BRENNER *).
- WILKENS HEINRICH: *Zur Stereochemie der Fragmentierungs-Reaktionen* (C. A. GROB *).

Institut für Farbenchemie

- HEIDRICH UDO: *Beitrag zum Verteilungssatz der Auxochrome* (R. WIZINGER *).
- KLUTE HEINZ: *Beitrag zur Inversion der Auxochrome* (R. WIZINGER *).
- KOKKINOS KONSTANTIN: *Beiträge zum Verteilungssatz der Auxochrome* (R. WIZINGER *).
- PISSIOTAS GEORG: *Beiträge zum Verteilungssatz der Auxochrome* (R. WIZINGER *).
- WIEDEMANN ACHIM: *Beitrag zur Kenntnis des Verteilungssatzes der Auxochrome* (R. WIZINGER *).

Physiologisch-Chemisches Institut

- JACOBUS MICHAEL F.: *The Assay of Vitamin B₁₂ with Poteriochromonas stipitata* (K. BERNHARD *).
- KNECHT MARGARETE: *Beiträge zum biochemischen Verhalten des α -Phenyl- α -Äthyl-Glutarimids (Doriden)* (K. BERNHARD *).

Pharmazeutisches Institut

- STUDER PETER: *Untersuchung der Glykoside der Blätter von Digitalis canariensis* L. (K. MEYER *).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- GRAUER ROLF: *Untersuchungen an dünnen Eisenoxidschichten* (W. FEITKNECHT *).

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

- BOSCHETTI ARMINIO: *Allgemeine Betrachtungen über die Biosynthese isoprenoider Verbindungen und experimentelle Untersuchungen über das natürliche Vorkommen des Lycopersens, einer möglichen Carotinvorstufe* (E. C. GROB *).
- STUDER FLORIAN: *Umsetzungen von reaktionsfähigen Halogenverbindungen mit Cyclopentadienylnatrium* (H. SCHALT-EGGER *).

Pharmazeutisches Institut

- BÄHLER WERNER: *Versuche zur quantitativen Bestimmung von Anthrachinondrogen und -Präparaten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie* (H. MÜHLEMAN *).
- BIRNSTIEL RUDOLF: *Analytische Untersuchungen über Sexualhormon-Tabletten für Pharmakopoezwecke* (H. MÜHLEMAN *).
- WICKY KARL: *Die Wirkstoffe der Leguminosen. Zur Analytik und Biogenese der Chinolizidinalkaloide* (E. STEINEGGER *).

Universität de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

- CHEN TE TSENG: *Über Synthesen in der Reihe des Bis-indenofluorens* (L. CHARDONNENS *).
- LAROCHE BERNARD: *Sur la synthèse de dérivés ortho-diméthylés de quelques indéno-fluorènes* (L. CHARDONNENS *).

Institut de chimie organique

- CIOTTO ANGELO: *Versuche zu einem spektrophotometrischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes bei Monoazo- und Diazoderivaten* (E. GIOVANNINI *).

- FEDERSPIEL CHRISTOPH: *Beitrag zur Kenntnis der Hydrierung von Indan und Indanderivaten mit Natrium in flüssigem Ammoniak und mit Lithium in Äthylendiamin* (E. GIOVANNINI *).
- ROSALES JORGE: *Beitrag zur Kenntnis der Indol- und Indolinchemie. Versuche zur Synthese des 1,2-dimethyl-3-hydroxy-indolins* (E. GIOVANNINI *).
- ROUBANIS NIKOLAUS: *Versuche zu einem spektrophotometrischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes in der Stilben- und Diphenylbutadien-Reihe* (E. GIOVANNINI *).

Université de Genève

Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique

- ROUËCHE ARMAND: *Dosage ampérométrique du calcium et du magnésium dans divers milieux* (D. MONNIER *).

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique

- WEBER GERHARD: *Sur les monoesters de quelques acides phosphoniques et de l'acide phosphoreux* (E. CHERBULIEZ *).

Laboratoire de chimie physique

- TORRE-MORI BONA GABRIELLA: *Contribution à l'étude des composés d'addition du tetrachlorure de titane avec des benzoates de méthyle et du perchlorate d'argent avec quelques hydrocarbures aromatiques* (B. SUSZ *).

Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale

- DESHUSSES JACQUES: *Sur les anti-inositols; sur l'aromatisation des inososes* (TH. POSTERNAK *).
- FALBRIARD JEAN-GUY: *Sur la configuration et la synthèse du laminitol* (TH. POSTERNAK *).
- HAENNI ANNE-LISE: *Oxydation de cyclitols par Acetobacter suboxydans* (TH. POSTERNAK *).
- WILDER SMITH ARTHUR ERNEST: *Préparation de quelques nouveaux dérivés d'oxadiazolone et étude de leur activité antimycobactérienne* (TH. POSTERNAK *).

Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques

- GIACOMETTI JEAN CLAUDE: *Recherches sur le raffinage électrolytique du silicium* (R. MONNIER *).
- TISSOT PAUL: *Etude du comportement et de l'électrolyse de solutions d'oxydes de germanium dans des fluorures fondus* (R. MONNIER *).

Institut de biochimie médicale

- GEISSBÜHLER FRÉDÉRIC: *Effets des rayons X sur le métabolisme glucolipidique chez la souris mâle in vivo* (P. FAVARGER *).

Université de Lausanne

Institut de chimie minérale et analytique

- KLIPFEL LESLIE: *Contribution à l'étude des systèmes de solubilité des nitrates doubles de terres cériques et de zinc* (G. BRUNISHOLZ *).
- MERRBACH ANDRÉ: *Contribution à l'étude des systèmes quaternaires de solubilité avec formation de cristaux mixtes. L'isotherme de 25° du système $K^+-NH_4^+-CrO_4^{2-}-SO_4^{2-}-H_2O$* (R. FLATT/G. BRUNISHOLZ *).
- VAUDANO PIERRE-ANDRÉ: *Contribution à l'étude du système quinaire de solubilité $H^+-K^+-NO_3^--SO_4^{2-}-PO_4^{3-}-H_2O$. Les isothermes de 50° des systèmes quaternaires limites $H^+-K^+-NO_3^--PO_4^{3-}-H_2O$ et $H^+-K^+-SO_4^{2-}-PO_4^{3-}-H_2O$* (G. BRUNISHOLZ *).

Institut de biochimie

BLANC BERNARD: *Les protéines du lactosérum. Leurs relations avec l'immunité et le métabolisme du fer* (H. ISLIKER *).

JACOT-GUILLARMOD HUBERT: *Les macroglobulines sériques et leurs subunités; scission réversible et activité biologique* (H. ISLIKER *).

Université de Neuchâtel

Laboratoire de chimie physique

STEIGER ROLF: *Recherches sur la photolyse et le développement de macrocristaux de bromure d'argent* (CH. G. BOISSONNAS *).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

FUCHS ARMIN: *Massenspektrometrische Untersuchungen an Seltenen Erden; a) Isotopenhäufigkeit in Meteoriten, b) Sorption an Metalloberflächen* (E. SCHUMACHER *).

SCHAEFER MANFRED GEORG: *Über Edelgasverbindungen (Entwicklung einer Laborfluorzelle und Darstellung von Xenontetrafluorid)* (E. SCHUMACHER *).

WELKER IVAR: *Grenzwerte für Isotopeneffekte bei der Komplexbildung von Strontium und Eisen (III)* (E. SCHUMACHER *).

Organisch-Chemisches Institut

CARRIÓN JUAN PEDRO: *Synthese zyklischer Depsipeptide* (R. SCHWYZER *).

CERUTTI PETER: *Photoreaktion von Methanol mit N-Heterocyclen* (H. SCHMID *).

GAMPER JUAN RODOLFO: *Analytische Anwendungen der Ultraviolett-Spektroskopie in der Proteinchemie* (R. SCHWYZER *).

HESSE MANFRED: I. *Calebassen-Alkaloide*. – II. *Tabellarische Übersicht über Indolalkaloide* (H. SCHMID *).

HILTEBRAND HEINZ: *Über die Strukturaufklärung von Calebassen-Alkaloiden namentlich des C-Calebassins und des C-Alkaloid A* (H. SCHMID *).

KAISER WOLFGANG: *Über Piperido[2,1-a]isoindeole und Homologe* (M. VISCONTINI *).

MÜLLER HANS: *Über einige einfache β -Carbolinderivate* (P. KARRER und H. SCHMID *).

NOLTING HERMANN: *Synthetische Cyclopeptide. Über die Entstehung und Konformation zyklischer Hexapeptide aus Tripeptidderivaten* (R. SCHWYZER *).

SCARPA JOANNIS: *Ein Beitrag zur Konstitution des Furstions* (C. H. EUGSTER *).

SCHLOSSARCZYK HORST: *Über die Umlagerung substituierter p-Nitrobenzoxypipine in p-Nitrobenzoxypropadiene* (H. SCHMID *).

SUTTER BENNO: *Dienol-Benzol-Umlagerung des 4-Methyl-4-allyl-cyclohexadien-(2,5)-ols-(1). Darstellung des 4- β -Styryl-4'-acetamino-stilbens* (H. SCHMID *).

TUN KYI AUNG: *A first case of stereospecific cyclisation in the peptide field and its relation to peptide conformation* (R. SCHWYZER *).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

BUSER HANSUELI: *Quantitative Studien zur Bildung der Metallalkoxide und Alkoxokomplexe* (G. SCHWARZENBACH *).

KOUTAÏSSOFF ALEXANDRE: *Die Herstellung von Metallpulvern in Alkalischmelzen* (G. SCHWARZENBACH *).

SCHNELL CLAUDE ROBERT: *Reaktionen von Metallchloriden mit Lithiumhydrid im Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Eutektikum* (G. SCHWARZENBACH *).

VON ZELEWSKY ALEX: *EPR-Spektren von Komplexen des zweiwertigen Kupfers mit Pyridin und Pyridinderivaten* (W. SCHNEIDER *).

Laboratorium für organische Chemie

ALTENBURGER ERICH: *Photochemische Reaktionen von $\bar{O}$ -Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron und 3β -Hydroxy-11-oxo-lanostan* (O. JEGER *).

BOLLINGER PIETRO: *Über die Konstitution und Konfiguration der Lagopodine A, B und C* (D. ARIGONI *).

BRECHBÜHLER-BADER SYLVIA: *Zur Biogenese zweier Inhaltsstoffe aus Menyanthes trifoliata* (D. ARIGONI *).

BRUGGER MAX: *Die Verwendung von Iminoestern und Iminocarbonaten in der Chemie der Aminosäuren und Peptiden* (A. ESCHENMOSER *).

BÜCHI HEINRICH: *Hydrophobe Schutzgruppen bei Aminosäuren und Peptiden* (A. ESCHENMOSER *).

CLERC JEAN THOMAS: *Vollautomatische Anlage zur simultanen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen mit Hilfe einer selbstintegrierenden Wärmeleitfähigkeits-Meßmethode* (E. HEILBRONNER *).

EGLI CHRISTIAN: *Synthese von Orchinol und neuen Phenolen* (E. HARDEGGER *).

GIACOBBO HANS: *Methodik zur thermischen Fragmentierung organischer Verbindungen mittels Hochfrequenzinduktionsheizung mit anschließender gaschromatographischer Analyse* (E. HEILBRONNER *).

GSCHWEND HEINZ: *Synthese porphinoide und corrinoider Metallkomplexe* (A. ESCHENMOSER *).

HALDER NIKLAUS: *Synthesen in der Muscarinreihe* (E. HARDEGGER *).

HATZ ERICH: *Über neue Anwendungen von Iminoesterderivaten* (A. ESCHENMOSER *).

LOCHER URS: *Darstellung eines Zwischenproduktes zur Synthese von Vitamin B₁₂* (A. ESCHENMOSER *).

MEIER WERNER: *Über die Elektronenstruktur des Azuleniumkations und verwandter Verbindungen* (E. HEILBRONNER *).

MEYER JÜRGEN W.: *Synthese des Isojavanicins* (E. HARDEGGER *).

MÜLLER PAUL: A. *Synthesen in der Furanreihe*. – B. *Synthese von Dehydroorchinol* (E. HARDEGGER *).

NANN BERNHARD: *Die photochemische Isomerisierung von 3-Oxo- $\Delta^{1,5}$ -Steroiden* (O. JEGER *).

SCHORTA ROMAN: I. *Die Umsetzung von 3β -Acetoxy- $\Delta^{20,18,20}$ -cyclo-5 α -pregnen mit Blei (IV)-acetat*. – II. *Zur Photochemie des Testosterons* (O. JEGER *).

SERES JOSEF: *Über Orchinol und verwandte Verbindungen* (E. HARDEGGER *).

SZABO FERENC: *Über Lycomarasmin* (E. HARDEGGER *).

WEBER HANS: *Untersuchungen zum sterischen Verlauf enzymatischer Reaktionen an Substraten mit «meso»-Kohlenstoffatomen* (D. ARIGONI *).

WEBER HANS PETER: *Röntgenstrukturanalyse einiger organischer Verbindungen* (J. D. DUNITZ *).

WENGER ROLAND: *Zur photochemischen Isomerisierung gekreuzt konjugierter Steroid-Dienone und von 10 α -Testosteron* (O. JEGER *).

WICK ALEXANDER: *Untersuchungen in Richtung einer Totalsynthese von Vitamin B₁₂* (A. ESCHENMOSER *).

Technisch-Chemisches Laboratorium

BERNERT JÜRGEN: *Über technische Analysenmethoden für selbstbrennende Kohlelektroden in Aluminium-Schmelzflußelektrolyseöfen* (A. GUYER *).

BOSSHARD ERNST: *Zur Kenntnis der Oxosynthese von Propionaldehyd* (A. GUYER *).

BRAUCHBAR ROBERT ERIC: *Über die katalytische Gasphasen-oxidation von Benzol an Vanadiumoxid-Kontakten* (A. GUYER *).

- BRODMAN MARCEL: Studien zur katalytischen Anlagerung von Cyanwasserstoff an Propylen (A. GUYER*).
- BÜRKI HANS-UELI: Über die Gleichgewichts- und Strömungszustände bei der Adsorption von Gasen unter erhöhtem Druck (A. GUYER*).
- DOMEISEN BRUNO: Über die Cyclisierung eines Äthylen-Acetylen-Wasserstoff-Gemisches zu niedrigsiedenden Aromaten (A. GUYER*).
- GOHL MARTIN: Über das Natrium-Aluminium-Silikat im Rot-schlamm des Bayer-Prozesses (A. GUYER*).
- GÜLLER SIEGFRIED: Über die katalytische Hydrierung von Stickstoffmonoxid zu Hydroxylamin (A. GUYER*).
- HOEK KLAUS HENRI: Über die Herstellung und Untersuchung von Harnstoffgranulaten (A. GUYER*).
- HOFFMANN JÖRG: Zur Kenntnis der Schwefeltrioxid-Sulfonierung von technischen Alkylbenzolen (A. GUYER*).
- JENNY HANS ALFRED: Über die Längsmischung wässriger Lösungen in durchströmten Reaktoren (A. GUYER*).
- ROUSSEAU MARC: Relations entre le mouvement d'un autoclave et la vitesse de transfert de masse (A. GUYER*).
- SCHUEBER HERMANN: Beitrag zur katalytischen Synthese von Pyridinbasen (A. GUYER*).
- SCHILTKNECHT FRIEDRICH JOHANN: Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Harnstoff zu Cyanursäure (A. GUYER*).

- CAMANI ADRIANO: Beitrag zur Kenntnis der Trimethyladipinsäure und deren Derivate (H. HOPFF*).
- FAKLA ISTVAN: Über den Einfluß der Emulgator-Konstitution auf die Eigenschaften von Polyvinylchlorid (H. HOPFF*).
- FEISST JUTTA: Lösungsverhalten von Polyharnstoffen (H.-G. ELIAS*).
- GRUBER URS: Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration (H.-G. ELIAS*).
- GUTENBERG HERMANN: Über Vinylthianthren, seine Darstellung, Polymerisation und Copolymerisation (H. HOPFF*).
- HAGEN PETER: Untersuchung über die Bindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose (H. ZOLLINGER*).
- HAMMER ERICH: Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation (H. HOPFF*).
- HENZI HANS BEAT RUDOLF: Beitrag zur Kenntnis des Fixierungsmechanismus von Reaktivfarbstoffen auf Cellulose (H. ZOLLINGER*).
- IBRAHIM FADEL: Untersuchung zum Problem einer allgemeinen Beziehung zwischen Staudinger-Indices und Molekulargewichten (H.-G. ELIAS*).
- IMHOF WALTER: Beitrag zur Kenntnis des Hexamethylbenzols und seiner Derivate (H. HOPFF*).
- KÄPPELI VICTOR: Über 1-Aza-anthrachinon und davon abgeleitete Küpenfarbstoffe (H. HOPFF*).
- KOCH WERNER: Beitrag zur Kenntnis der intermediären Zwischenprodukte bei aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktionen (H. ZOLLINGER*).
- KORMANY GÉZA: Beitrag zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole. Dienaddukte des Hexaäthylidencyclohexans (H. HOPFF*).
- KOVACS ZOLTAN: Beitrag zur Kenntnis von trimethylsubstituierten Polymeren, insbesondere von Polyamiden und Polyurethanen (H. HOPFF*).
- LÖCHNER FRITZ: Beitrag zur Kenntnis mehrfach äthylsubstituierter Styrole (H. HOPFF*).
- DE MORSIER ANDRÉ: Über die Herstellung und Polymerisation von cyclischen Acroleinacetalen (H. HOPFF*).
- SCHLUMPF HANS-PETER: Zur Osmose an nicht-semipermeablen Membranen (H.-G. ELIAS*).
- SCHUMACHER ROLF: Über das Lösungsverhalten von Nylon-6,6 (H.-G. ELIAS*).
- STUDINKA JOSEPH: Beitrag zur Kenntnis der Diepoxyde und deren Anwendung für die Knitterrechtsrüstung von Baumwollgewebe (H. HOPFF*).

- SYZ MARTIN G.: Beitrag zur Kenntnis der Assoziationsbildung von organischen Farbstoffen (H. ZOLLINGER*).
- VON WERRA HANS: Über die Kondensation von Glycinäthylester und anderen α -Aminocarbonsäureestern (H.-G. ELIAS*).

Laboratorium für physikalische Chemie

- BERGER PIERRE: Beitrag zur Elektronenresonanz von vierwertigem Niob (Hs. H. GÜNTARD*).
- FUHRER HERMANN: Schwingungsspektrum von Cyclododekan (Hs. H. GÜNTARD*).
- HESS HANS DIETER: Microwave Spectrum of Nitroethylene (Hs. H. GÜNTARD*).
- HUNZIKER HEINRICH: Vibrational Spectra of 8 Isotopic Species, Valence Force Constants and Rotational Barrier of 2-Chloropropene (Hs. H. GÜNTARD*).
- LARDON MARCEL: Beitrag zur Interpretation von Elektronenresonanzspektren des vierwertigen Niobs in Lösungen und Gläsern (Hs. H. GÜNTARD*).
- MÜLLER RUDOLF: Spektroskopische Untersuchung der Reduktion von Kobalt- und Nickelionen in Saphir (Hs. H. GÜNTARD*).
- SCHMID PIERRE: Bau eines Sender-Empfängers für ein Elektronenresonanz-Spektrometer im 1,25 cm Band (Hs. H. GÜNTARD*).

Laboratorium für Biochemie

- LEUZINGER WALO: Über den Stoffwechsel der K-Vitamine bei *Fusiformis nigrescens* (C. MARTIUS*).

Pharmazeutisches Institut

- EICHENBERGER PETER: Fehlerbetrachtung zur quantitativen Analyse unter besonderer Berücksichtigung der Pharmakopöeanalysen (J. BÜCHI*).
- HAFNER FRANCA: Zur Identitäts-, Reinheits- und Gehaltsprüfung neuerer Sulfonamid-Substanzen und -Tabletten (J. BÜCHI*).
- KÜCHLER ELISABETH: Gaschromatographische Untersuchungen einiger ätherischer Öle und aromatischer Wässer (J. BÜCHI*).
- MÜLLER FRITZ: Die Stabilität einiger Lokalanästhetica in wässriger Lösung (P. SPEISER*).
- MÜLLER KLAUS: Chemische Reaktivität und lokalanästhetische Wirksamkeit in der Cinchocain-Reihe (J. BÜCHI*).
- REIFFER ANGELA: Über die Identitäts-, Reinheits- und Gehaltsprüfung einiger Alkaloidbasen und -salze (J. BÜCHI*).
- SCHULTHESS ADRIAN: Beitrag zur Analyse pharmazeutischer Präparate (J. BÜCHI*).
- STRÄSSLE ARMIN: Physikalisch-chemische Eigenschaften und lokalanästhetische Wirkung in der Anästhesin-Reihe (J. BÜCHI*).
- STUDACH SIMON P.: Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirkung bei Procain-Homologen (J. BÜCHI*).

Agrikulturchemisches Institut

- BAROTHY JANOS: Über p-Hydroxybenzyl-isothiocyanat, das Senföl aus Samen von *Sinapis alba* L. (H. NEUKOM*).
- JAKAB TIBOR: Chemischer Abbau von Huminstoffen (R. BACH*).

Institut für Tierernährung

- BICKEL HANS: Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedenartiger Heubelüftungsanlagen (E. CRASEMANN*).

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe

- ENZLER GEORG: Über die Verformung von Metallen beim Beschuss (E. BRANDENBERGER*).
- FOT EDWARD: Die Graphitierung von Gußeisen (E. BRANDENBERGER*).

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

PAVONI MARIANNE: *Die Bedeutung des Nannoplanktons im Vergleich zum Netzplankton. Qualitative und quantitative Untersuchungen im Zürichsee, Pfäffikersee und anderen Seen* (O. JAAG*).

NEBIKER JOHN HERBERT: *Die Trocknung des Klärschlammes durch Verdunstung. Untersuchungen über die Verdunstungsvorgänge auf Schlamm-trockenbeeten* (O. JAAG*).

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Voranzeige

**Exkursion an die Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf,
am Freitagnachmittag, den 1. Oktober 1965**

Einzelheiten sind im persönlichen Programm enthalten, das den Mitgliedern anfangs August zugestellt werden wird.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Prof. Dr. THÉODORE POSTERNAK, Ordinarius für Biochemie und spezielle organische Chemie an der Universität Genf, wurde von der American Society of Biological Chemists zum Ehrenmitglied ernannt.

Anlässlich ihres Dies academicus hat die Universität Genf an Dr. sc. nat. HUGO THIEMANN, Generaldirektor des Batelle Memorial Institute in Genf, die Würde eines Ehrendoktors verliehen. Diese Ehrung erfolgte einerseits für seine Arbeiten, die in hohem Maße zur Verwirklichung des Eidophor-Fernsehverfahrens beitrugen, andererseits für seine Tätigkeit im Batelle-Institut, an dem er seit 1954 tätig ist.

Dr. GEORGES WANDER, Bern, wurde zum Ehrensensator der Universität Freiburg im Breisgau ernannt.

Liebig-Denkmünze. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh die Liebig-Denkmünze an Prof. Dr.-Ing. WILHELM HUSMAN, Chefchemiker der Emschergenossenschaft und des Lippeverbandes in Essen und Honorarprofessor für Chemische Technologie des Wassers an der Technischen Hochschule Aachen, in Anerkennung seiner Leistungen in Lehre und Forschung auf dem Gebiete der Chemie des Wassers und des Abwassers.

Prof. Dr. F. M. RICHARDS von der Yale-Universität erhielt für seine Arbeiten zur Struktur der Ribonuclease in bezug auf ihre Enzymfunktion den Pfizer Paul-Lewis Award für Enzymchemie der American Chemical Society.

Priestley-Medaille 1965. Die höchste Auszeichnung der American Chemical Society, die Priestley-Medaille, wurde dieses Jahr an W. J. SPARKS, wissenschaftlicher Berater der Esso Research and Engineering Co., verliehen.

Der Ipatieff-Preis der American Chemical Society, der alljährlich für hervorragende chemische Forschungen auf dem Gebiet der Katalyse oder Hochdruckchemie vergeben wird, wurde an Dr. R. H. WENTDORF, General Electric Research Laboratories, Schenectady (N. Y., USA), verliehen.

Den Peter Debye Award für Physikalische Chemie der American Chemical Society erhielt Dr. L. ONSAGER, Professor für Theoretische Chemie an der Yale-Universität.

Universität Bern. PD Dr. WALTER WINKLER, Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung in Würenlingen, Lehrbeauftragter für Reaktorphysik, wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius befördert. – Dr. TJERK PETERS wurde zum Lektor für Mineralogie-Petrographie, insbesondere Tonmineralogie, ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. nat. ALBERT ESCHENMOSER, bisher Extraordinarius für Spezielle Organische Chemie, wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für Allgemeine Organische Chemie befördert und Dr. sc. techn. OSKAR JEGGER, bisher Extraordinarius für Spezielle Organische Chemie, zum Ordinarius *ad personam* für Chemie Organischer Naturstoffe. – PD Dr. WILHELM SIMON wurde als Assistenzprofessor für Organisch-Chemische Instrumentalanalyse gewählt. – Dr. EDGAR CRASEMANN, ordentlicher Professor für spezielle Agrikulturchemie, besonders Fütterungslehre, tritt auf Ende März 1966 zurück. – PD Dr. phil. WALTER BALTEBERGER wurde zum außerordentlichen Professor für Theoretische Physik, insbesondere Theoretische Festkörperphysik, gewählt und PD Dr. sc. nat. KLAUS HEPP zum außerordentlichen Professor für Allgemeine Theoretische Physik. Zum Assistenzprofessor für Theoretische Physik wurde Dr. sc. nat. WALTER HUNZIKER gewählt.

CERN. Zum neuen Direktor des CERN und Nachfolger von Professor WEISSKOPF wurde Professor GREGORY von der Ecole Polytechnique in Paris berufen.

† *Professor Emile Briner.* In Genf ist Professor EMILE BRINER, ehemals Ordinarius für technische Chemie, theoretische Chemie und Elektrochemie an der Universität Genf, im Alter von 86 Jahren gestorben. Der Verstorbene hat der Universität Genf testamentarisch ein Legat von 15000 Franken verschrieben, das zur Hilfe an ausländische und besonders an geflüchtete Studenten verwendet werden soll, sowie für Studenten, die an einer Dissertation über physikalische Chemie oder technische Elektrochemie arbeiten. Eine Würdigung des Werkes von Professor BRINER erschien anlässlich seines 70. Geburtstages (vgl. *Chimia* 3 [1949] 29).

† *André Firmenich.* Im Alter von 60 Jahren ist in Genf der Industrielle ANDRÉ FIRMENICH gestorben, der während 32 Jahren als einer der Leiter der Firma Firmenich & Cie tätig war.

Gründung einer Fachgruppe der Verfahreningenieure. An der Delegiertenversammlung des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins (SIA) wurde ein Antrag zur Gründung einer Fachgruppe der Verfahreningenieure genehmigt. Die Verfahrenstechnik, die in der Industrie, vorab in der chemischen Industrie, eine immer wichtigere Rolle spielt, nimmt hiermit als junge aufstrebende Ingenieurwissenschaft innerhalb des SIA neben den klassischen Ingenieurdisziplinen einen ebenbürtigen Platz ein.

100 Jahre Dynamit Nobel. Am 21. Juni 1865 ließ der damals 32jährige ALFRED NOBEL die Firma Alfred Nobel & Co., Hamburg, im Handelsregister der Stadt Hamburg eintragen. Im gleichen Jahr errichtete er bei Geesthacht an der Elbe eine Nitroglycerin- und Zündhütchen-Fabrik. Auf diese erste Firmengründung NOBELS außerhalb Schwedens geht die Dynamit Nobel Aktiengesellschaft zurück.

Informations Informationen Notizie

150-Jahr-Feier der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. An der diesjährigen 145. Jahresversammlung kann die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft das Jubiläum ihres 150jährigen Bestehens feiern. Die Versammlung findet am 24., 25. und 26. September in Genf statt, wo die SNG im Jahre 1815 durch den Genfer Bürger HENRI-ALBERT GOSSE gegründet wurde. Im Rahmen dieser Tagung wird von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 25. September eine wissenschaftliche Sitzung abgehalten.

Radioisotope in der industriellen Meßtechnik. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie veranstaltet am 12. und 13. Oktober 1965 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich eine Studientagung, an welcher Referenten aus dem In- und Auslande über die praktischen Anwendungsmöglichkeiten geschlossener radioaktiver Strahlenquellen in der industriellen Meßtechnik orientieren werden. Folgende Branchen werden besonders berücksichtigt: Metallurgie, Textil, Papier, Kunststoff, Gummi, Chemie, Bau und Baustoffe, Verpackung. Nähere Auskunft erteilt die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Schauplatzgasse 21, Postfach 2613, 3001 Bern.

Internationales Symposium für mikrochemische Arbeitsmethoden. An der Pennsylvania State University in University Park (Pennsylvania, USA) findet vom 22. bis 27. August 1965 ein von der American Microchemical Society organisiertes Internationales Symposium für mikrochemische Arbeitsmethoden statt. Das Programm sieht Plenarvorträge, Originalmitteilungen, eine kommerzielle Ausstellung, technische Filme und Gesellschaftsanlässe vor. Anmeldungen sind zu richten an International Symposium on Microchemical Techniques 1965, Conference Center, The Pennsylvania State University, University Park (16802 Pennsylvania, USA).

8. Europäischer Kongreß für Molekularspektroskopie. Vom 14. bis 20. August 1965 veranstaltet die Arbeitsgruppe Molekularspektroskopie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie einen Kongreß in Kopenhagen. Anfragen sind zu richten an Professor BORGE BAK, University of Copenhagen, Department of Chemical Physics, HC Ørsted Institutet, Universitetsparken 5, Copenhagen Ø (Dänemark).

4. Internationale Konferenz für Röntgenstrahlen-Optik und Mikroanalyse. Diese Konferenz wird veranstaltet vom Institut de Recherches de la Sidérurgie Française und findet vom 8. bis 10. September 1965 in Orsay (Seine et Oise, Frankreich) statt. Auskunft erteilt Mr. DESCHAMPS, Department of Physics, Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, Saint-Germain-en-Laye (Seine et Oise, France).

Internationale Konferenz über Chemie der Lösungsmittelextraktion. Diese findet vom 27. bis 29. September 1965 in Harwell (England) statt und wird veranstaltet von der Research and Production Group der UK Atomic Energy Authority. Auskunft durch: Mr. F. K. PYNE, Atomic Energy Research Establishment, General Administration Building 329, Harwell (Berks., UK).

1. Weltkongreß der Ingenieur-Chemiker. Dieser findet vom 17. bis 24. Oktober 1965 in Mexico City statt. Interessenten sind gebeten, sich in Verbindung zu setzen mit Natural le Coultre S.A., 24, quai Général-Guisan, Genève (M. LOUIS F. FERRIÈRE).

Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Gemeinschaftsverpflegung in Basel. Gleichzeitig mit den Internationalen Fachtagungen für Gemeinschaftsverpflegung «Woche der Ernährung» findet vom 17. bis 22. November 1965 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die Internationale Fachmesse für Gemeinschaftsverpflegung statt.

nuclex 66. Ebenfalls von der Genossenschaft Schweizer Mustermesse wird vom 8. bis 14. September 1966 die *nuclex 66*, Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie, veranstaltet. Anmeldeformulare für Aussteller und für die Teilnahme an den Fachtagungen sowie alle Auskünfte sind erhältlich beim Sekretariat, nuclex 66, 4000 Basel 21.

2. Internationaler Kongreß für Lebensmittelwissenschaft und -technologie. Dieser Kongreß findet vom 22. bis 27. August 1966 in Warschau statt. Das in Vorbereitung befindliche Programm schließt eine Vielzahl von Themen ein, die für Lebensmittelwissenschaftler, -technologen und -ingenieure von Interesse sind. Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an Instytut Przemysły Miesnego, ul. Rakowiecka 36, Warszawa 12 (Polen).

Internationaler Kunststoffkongreß 1966. Anlässlich der Internationalen Kunststoffmesse «macroPlastic», die vom 19. bis 28. Oktober 1966 in Utrecht stattfindet, wird wiederum ein Kunststoffkongreß veranstaltet, der in Amsterdam stattfindet und am 17. Oktober beginnt. Näheres ist zu erfahren durch das Sekretariat p.A. Königlich Niederländische Messe, Vredenburg, Utrecht (Niederlande).

Ein Sommerkurs über Spektroskopie wird vom Royal Institute of Chemistry in London vorbereitet und findet vom 4. bis 10. September 1966 an der School of Pharmacy, Brunswick Square, London W.C.1, statt. Er wird Vorlesungen, praktische Arbeiten und Seminarien umfassen. Näheres ist zu erfahren durch The Royal Institute of Chemistry, Summer School 1966, 30 Russell Square, London W.C.1.

Europäisches Institut für Transurane. Die Europäische Atomgemeinschaft hat am 6. April die letzte ihrer gemeinsamen Forschungsanlagen, das Europäische Institut für Transurane in Karlsruhe, seiner Bestimmung übergeben. Sein Arbeitsgebiet bilden die Transurane, Neptunium, Plutonium, Americium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium und Nobelium, von denen das Plutonium im Augenblick in technischer Hinsicht das wichtigste ist. Neben der Erforschung der chemischen Eigenschaften des Plutoniums und seiner Verbindungen sollen in dem Institut wirtschaftliche Herstellungsmethoden für Kernbrennstoffe auf Plutoniumbasis entwickelt und das Verhalten dieser Brennstoffe im Reaktor untersucht werden.

Europäischer Röntgenanalysendienst. Die Elliott-Automationsgruppe hat einen Dienst für Röntgenspektroskopie aufgebaut, welcher der Industrie zur Verfügung steht. In den Elliott-Werken in Greenwich wurden neben normalen Laborprüfverfahren Einrichtungen zur simulierten betriebsgerechten Analyse von Flüssigkeiten, Pulvern und Aufschlämmungen geschaffen. Die Analysen ermöglichen betriebsgerechte Analyseverfahren im echten Maßstab, gestatten also eine «on-stream»-Untersuchung von Großproben unter Einsatz von Durchflußzellen. Die besondere Konstruktion der Anlage ermöglicht den Einsatz für alle Industriezweige. Auskunft erteilt die Elliott-Automation GmbH, Presse- und Informationsabteilung, Postfach 130, Hamburg 61 (Deutschland).

Automatischer Literatursuchdienst. Seit Januar 1965 besteht am Institute for Scientific Information in Philadelphia ein neuer Literatursuchdienst, der ASCA (Automatic Subject Citation Alert). Der Benutzer wird nach einem von ihm selber aufgestellten, individuellen Programm bedient und erhält Angaben über Artikel, Patente, Besprechungen und weitere Publikationen aus seinen speziellen Interessengebieten. Die Information erfolgt wöchentlich und kostet für Übersee \$ 110.- pro Jahr. Näheres ist zu erfahren durch das Institute for Scientific Information, 325 Chestnut Street, Philadelphia (Pa., USA).

Stoffaustausch in Mehrphasensystemen ist der Titel von Band 55 der Dechema-Monographien. Er ist im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen und faßt die 21 Vorträge zusammen, die an der Achema-Tagung 1964 über die Rektifikation, die Lösungsmittelextraktion und verwandte Themen gehalten wurden. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der Dechema DM 36,-, für Nichtmitglieder DM 45,-.

Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Der Verlag Elsevier in Amsterdam wird in den nächsten Jahren eine neue, überarbeitete und ergänzte Auflage dieses bekannten Werkes herausgeben. Damit eine möglichst rasche Folge in der Herausgabe möglich wird, werden die einzelnen Bände unterteilt.

Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science. Die lange Zeit vergriffenen Bände 9 bis 17 dieser Zeitschrift werden gegenwärtig neu gedruckt und sind wieder erhältlich bei Johnson Reprint Corporation, 111 Fifth Avenue, New York (N. Y., USA), zum Preise von \$ 15.00 pro Band.

Institut International du Froid. Vom 1. bis 4. September 1964 fand in Dublin (Irland) eine Sitzung der 5. Kommission des Internationalen Kälte-Institutes statt. Die ausführlichen Texte aller dort behandelten Berichte sind nun als *Annexe 1964-1, supplément au Bulletin de l'Institut International du Froid*, 177, boulevard Malesherbes, Paris 17^e, erschienen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 4. März 1965

Prof. Dr. WOLFGANG PFLEIDERER (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart), *Reaktivität und aromatischer Charakter sechsgliedriger Stickstoffheterozyklen*

Die sinnvolle Unterteilung der Heterozyklen nach A. ALBERT¹ faßt die sechsgliedrigen Stickstoff-Heteroaromaten auf Grund ihres gemeinsamen, hervorstechenden Charakteristikums, des π -Elektronendefizits, zu einer gesonderten Gruppe zusammen. Die im Benzol vorliegende ideale π -Elektronendelokalisierung, die sich durch die Ausbildung zyklischer Molekülorbitale veranschaulichen läßt und die letzten Endes verantwortlich ist für das, was man den aromatischen Charakter zu nennen pflegt, ist bei den Stickstoffheteroaromaten gestört bzw. einer partiellen Lokalisierung gewichen. Die Merkmale der durch Linearkombination von Atomorbitalen entstehenden Molekülorbitale, die diese aromatischen Eigenschaften hervorrufen, sind einmal die Delokalisierungsenergie, die dem älteren Begriff der Resonanzenergie entspricht, und zum andern die Leichtigkeit, mit der ein elektronischer Einfluß auf irgendeine Stelle im Molekül momentan unter Lokalisierung von Elektronen, selbst in den entferntesten Teil des Moleküls, weitergeleitet werden kann.

Da keinerlei theoretische Rechtfertigung für die Gleichsetzung von «Aromatizität» einerseits und «Stabilität bzw. benzolähnlichem chemischem Verhalten» andererseits gegeben ist, dürfen nur solche physikalische Größen zur Beschreibung des aromatischen Zustandes herangezogen werden, die Aussagen über den Grundzustand eines zyklisch konjugierten Systems beinhalten. Weist der Ring die nach der Hückel-Regel zu fordernden π -Elektronen auf, dann sind Eigenschaften wie der erniedrigte Energieinhalt der Molekel, verglichen mit dem des entsprechenden azyklischen Analogons, die Gegenwart von C—C-Bindungen, die bezüglich ihrer Länge zwischen der normalen C—C-Einfach- und der C=C-Doppelbindung liegen, und die Fähigkeit des Systems vor allem, einen induzierten Ringstrom² aufrechtzuerhalten, gültige Kriterien für den aromatischen Zustand. Die Stabilisierungsenergien³ und die Bindungseigenschaften – Bindungslängen⁴ oder Bindungsenergien⁵ – dürfen dabei aber nur als theoretische Parameter angesehen werden, da sie keinen realen Moleküleigenschaften entsprechen.

Obwohl die quantitative theoretische Behandlung der Bindungsverhältnisse in den Stickstoffheteroaromaten naturgemäß ganz erheblich erschwert ist, läßt sich doch ein recht befriedigendes qualitatives Verständnis derselben erhalten, wenn man die gleichen einfachen Mesomerieregeln wie bei den reinen Aromaten auf die Konjugationssysteme mit Heteroatomen zur Anwendung bringt. Es entsteht hierbei ein Bild, das qualitative Aussagen über die Ladungsverschiebungen beinhaltet und das an Schärfe beträchtlich gewinnt, wenn die auf MO-Berechnungen basierenden Elektronendichten zur Verfügung stehen.

Betrachtet man das für den synthetisch arbeitenden Organiker viel wichtigere Reaktionsverhalten dieser Heterozyklen, so steht man dem überraschenden Phänomen gegenüber, das von einer Parallele zwischen Elektronenverteilung und Reaktivität zu sprechen scheint. Dieser Befund resultiert aus der Tatsache, daß sich bei den einfachen sechsgliedrigen Stickstoffheteroaromaten aus der im Grundzustand vorgezeichneten Polarisierung durch Lokalisierung von π -Elektronen in derselben Richtung der energetisch stabilste Übergangszustand bzw. σ -Komplex ableitet. Ein direkter kausaler Zusammenhang besteht aber nicht, da nicht die elektrostatisch bedingte Orientierung von Stickstoffheterozyklus und angreifendem Agens, sondern vielmehr die aus dem Übergangszustand resultierende Aktivierungsenergie das entscheidende Moment für den Reaktionsverlauf darstellt (Abb. 1).

Aus der schematischen Darstellung des Energiediagramms der Nitrierung des Pyridins wird ersichtlich, daß man sich dem Problem logischerweise nicht durch Elektronendichtebestimmungen, sondern vielmehr durch Berechnungen von Lokalisierungsenergien⁶ nähert. Wie wertvoll Valenzstrukturbeobachtungen für Vorhersagen sein können, sei ferner an der nach dem S_N-Typ verlaufenden Monosubstitution des 2,4,5-Trichlor-pyrimidins mit Hydrazin demonstriert.

Aus dem energetisch stabilsten Übergangszustand heraus wird das 2,5-Dichlor-4-hydrazino-pyrimidin gebildet.

Kompliziertere Verhältnisse werden bei den vorwiegend in der Lactamform vorliegenden α - und γ -Hydroxy-Derivaten der sechsgliedrigen Stickstoffheteroaromaten vorgefunden. Aus der Erfahrungstatsache, daß mit der Einführung von Hydroxygruppen in Aromaten, auch der heterozyklischen Reihe, die elektrophile Substitution wesentlich erleichtert ist, wurden hier Vorstellungen entwickelt, die im Prinzip von einer Auffüllung der an Elektronen verarmten π -Elektronendoppelschicht durch die Elektronendonatorgruppen sprechen und so die erhöhte Elektronendichte an den Ring-C-Atomen mit einer Zunahme des heteroaromatischen Charakters in Verbindung bringen.

¹ A. ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, The Athlone Press, 1959.

A. ALBERT, *Chemie der Heterocyklen*, Verlag Chemie, 1962.

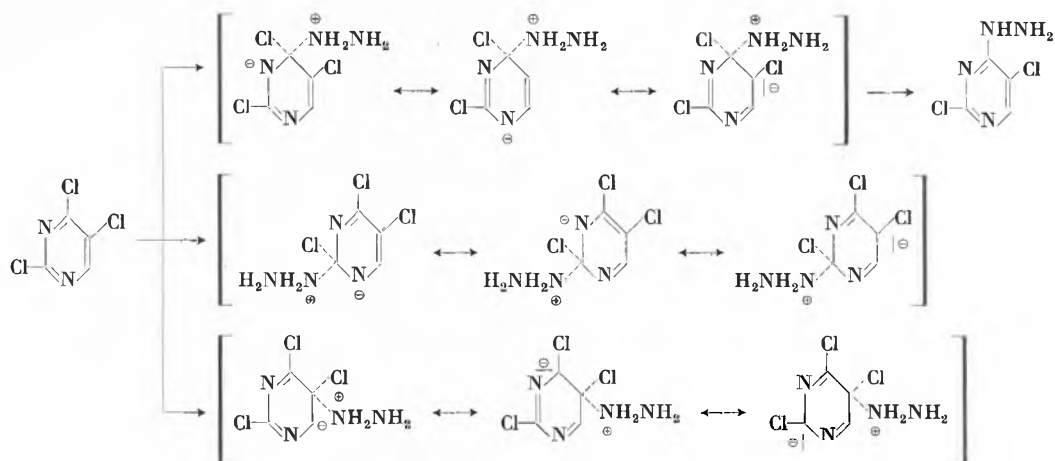
² J. A. ELVIDGE und L. M. JACKMAN, *J. Chem. Soc.* 1961, 859.

³ J. D. ROBERTS und M. C. CASERIO, *Basic Principles of Organic Chemistry*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1964, S. 243.

⁴ Ebenda, S. 247.

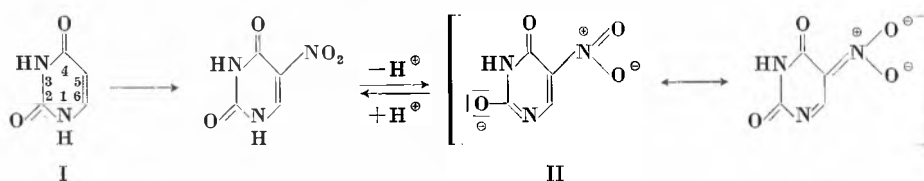
⁵ Ebenda, S. 75.

⁶ *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1, von A. R. KATRITZKY, Academic Press, 1963, S. 132 und 154.



Im Gegensatz hierzu glauben wir, die am Uracilsystem gewonnenen experimentellen Befunde in anderer Weise interpretieren zu müssen. Nitriert man das 2,4-Dioxo-tetrahydropyrimidin (I) in 5-Stellung, so beobachtet man infolge der begünstigten Mesomeriestabilisierung im Monoanion (II) die erwartete Aciditätszunahme.

ten aciden Charakter zu erkennen gibt, muß man schließen, daß die Amidfunktion N_1-C_2 , nicht in der Lage ist, den acidifizierenden Einfluß der 5-Nitrogruppe unabgeschwächt an das N_3 -Atom weiterzuleiten. Ersetzt man jedoch die zur Diskussion stehende Säureamidgruppierung durch eine Imidoesterfunktion, wie sie etwa im 2-Methoxy-4-oxo-dihydropyrimidin



Aus der Tatsache aber, daß sich das 3-Methyl-Derivat analog, die 1-Methyl-Verbindung jedoch durch einen abgeschwäch-

vorliegt, so bringt die Nitrierung jetzt natürlich wieder die erwartete Aciditätssteigerung mit sich.

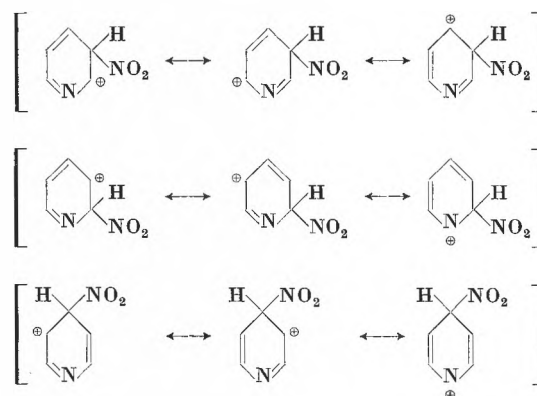
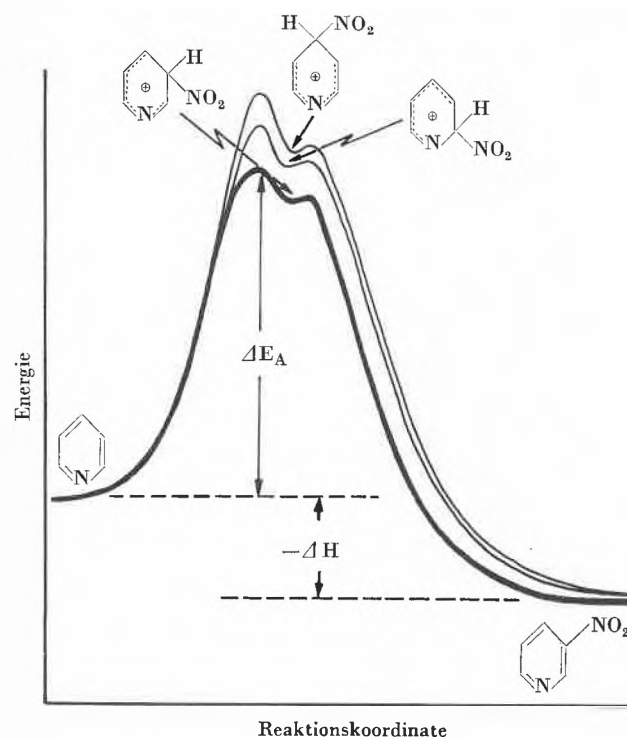
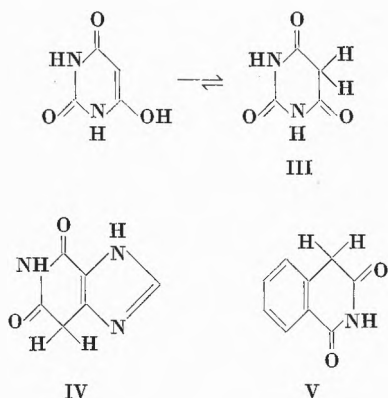


Abb. 1

	pK_a		pK_a
Uracil	9,5	5-Nitro-uracil	5,47
	> 13		11,52
3-Methyl-uracil	9,75	5-Nitro-1-methyl-uracil	5,65
1-Methyl-uracil	9,65	5-Nitro-1-methyl-uracil	7,34
4-Methoxy-2-oxodihydropyrimidin	10,7	5-Nitro-4-äthoxy-2-oxodihydropyrimidin	6,6
2-Methoxy-4-oxodihydropyrimidin	8,2	5-Nitro-2-äthoxy-4-oxodihydropyrimidin	4,88

Eine Säureamidfunktion, die eine in sich sehr stark mesomeriestabilisierte Gruppierung darstellt, ist demnach nicht bestrebt, sich an einer zyklischen Mesomerie zu beteiligen. Ihr Vorhandensein im zyklisch konjugierten System hat somit keine erhöhte Delokalisierung, sondern vielmehr eine verstärkte Lokalisierung von π -Elektronen zur Folge, was dann mit einer Verminderung des aromatischen Zustandes gleichzusetzen ist. Die größere Reaktionsbereitschaft zyklisch konjugierter Amide gegenüber elektrophilen Agenzien hat andere Gründe, die in der Fähigkeit der Amidfunktion, einen starken positiven elektromeren Effekt zu bedingen, zu suchen sind. NMR-Untersuchungen in der Pyrimidinreihe unterstützen unsere Vorstellungen, denn der Einbau von Hydroxylgruppen, benachbart zu den Ring-N-Atomen, läßt das Signal des Protons am «aromatischen» C_5 -Atom in einem Bereich auftreten, der den Olefinen und nicht den Aromaten vorbehalten ist.

Es können schließlich auch aus der Lage von Tautomeriegleichgewichten des Keto-Enol-Typs wertvolle Informationen bezüglich der Existenz bzw. des Fehlens einer zyklischen Mesomerie erhalten werden. Obwohl die Keto-Form energetisch stabiler ist, kann es zu einer Umkehr der Verhältnisse kommen, wenn nämlich das Bindungssystem des Enols, wie etwa im Phenol, durch Mesomerie stabilisiert ist. Bei der Barbitursäure (III) müßte man mit derselben Erscheinung rechnen, wenn die Lactamgruppierungen die Fähigkeit besäßen, sich an einer zyklischen Resonanz in hohem Maße zu beteiligen.



Daß die zusätzliche Hydroxylgruppe in diesem System aber eindeutig in der Ketoform fixiert ist, muß als weitere Bestätigung unserer Vorstellungen von der Eigenstabilisierung einer Amidfunktion im zyklisch konjugierten System gewertet werden. Genauso wenig überraschend ist, daß das 4,6-Dihydroxyimidazo(4,5-c)-pyridin (IV)⁷ sowie das 1,3-Dihydroxyisochinolin (V)⁸ in der Ketoform vorliegen, denn aus energetischen Gründen muß dies sogar gefordert werden. *Autoreferat*

⁷ R. K. ROBINS, J. K. HORNER, C. V. GRECO, C. W. NOELL und C. G. BEAMES, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 3041.

⁸ J. M. COX, J. A. ELVIDGE und D. E. H. JONES, *J. Chem. Soc.* 1964, 1423.

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 6. Mai 1965

Dr. G. SCHETTY (J. R. Geigy AG, Basel), *Die Bedeutung sterischer Fragen bei Chrom- und Kobaltkomplexfarbstoffen*

Beim Metallisieren gewisser dreizähliger Diarylazofarbstoffe mit Chrom oder Kobalt abgebenden Mitteln konnten mehrere 1:2-Komplexe beobachtet werden, die als isomere Formen anzusehen sind. Koordination des einen oder des andern Azo-Stickstoffatoms als Isomeriemöglichkeit wird anhand von Untersuchungen an Azomethinfarbstoffkomplexmodellen, in welchen das koordinierende Stickstoffatom bestimmt ist, ausgeschlossen. Ebenso entfallen die Möglichkeit koordinativ verschiedener Sättigungsstufen sowie Spiegelbildisomerie. Erklärt werden die isomeren Formen zwanglos bei der Annahme einer Anordnung, in welcher sich die koordinierenden Atome derart auf das Valenzoktaeder verteilen, daß die beiden Farbstoffe in parallele Ebenen zu liegen kommen (Sandwich-Anordnung). Diese Anordnungsweise ermöglicht fünf stereomere Formen. In solcher Weise koordinieren diejenigen Diarylazofarbstoffe, welche mit dem Metallatom zwei anellierte Sechsringe ausbilden. Diejenigen Diarylazofarbstoffe hingegen, welche mit dem Metall anellierte Fünf- und Sechsringe bilden, koordinieren in der Art, daß die beiden Farbstoffmoleküle senkrecht zueinander zu stehen kommen (Drew-Pfitzner-Anordnung). Diese Anordnungsweise läßt außer der Spiegelbildisomerie keine weiteren Isomeriemöglichkeiten zu.

Die Sandwich-Komplexe können als ein System zweier gekoppelter Oszillatoren beschrieben werden. Mit Hilfe eines Oszillogramms wird gezeigt, wie die einfache Sinus-Schwingung eines induzierten elektrischen Schwingkreises beim Kopplern mit einem zweiten in zwei Maxima aufspaltet. Entsprechenden Verlauf nehmen die Absorptionsspektren der Sandwich-Komplexe, während die Spektren der Drew-Pfitzner-Komplexe im allgemeinen einen Sinus-Verlauf nehmen. Die Spektren der 1:1-Komplexe, in denen die Sandwich-Struktur vorgebildet ist, verlaufen – da ihnen die Kopplungsmöglichkeit fehlt – ebenfalls sinusförmig. Schließlich wird gezeigt, daß sich die Sandwich-Komplexe entsprechend ihrer parallelen Anordnung beim Verstreuen in einer Kunststoff-Folie orientieren lassen und dabei optisch anisotrop werden.

Farbstoffe vom Typus Anthranilsäure → Phenyl-methylpyrazolon ergeben im allgemeinen Drew-Pfitzner-1:2-Komplexe. Wird indessen der Anthranilsäurerest in o-Stellung zu einem der koordinierenden Atome mit einem nucleophilen Substituenten besetzt, so werden Sandwich-Komplex-Typen ausgebildet. Diese Farbstoffgruppe – da im einen und im andern Komplextypus koordinierend – ermöglicht aussagekräftige Vergleiche.

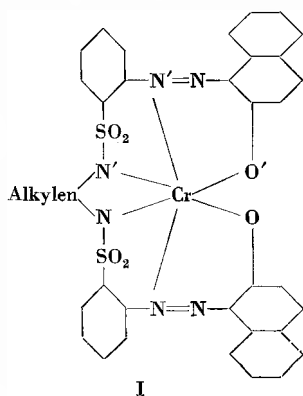
Farbstoffe, die für sich als Sandwich koordinieren, können durch Anlagern an einen 1:1-Komplex in die Drew-Pfitzner-Anordnung gezwungen werden. Dagegen können Farbstoffe, die in der Drew-Pfitzner-Anordnung koordinieren, nicht zu Sandwich-Komplexen koordiniert werden. Diese Gesetzmäßigkeit spielt eine praktische Rolle, z.B. beim Aufbauen von chromhaltigen Reaktivfarbstoffen.

Die Koordinationsweise der verschiedenen Farbstofftypen hängt von ihrer Geometrie, d.h. von den zwischen den koordi-

nierenden Atomen bestehenden Bindungsabständen und Winkeln, ab. Die über die Dimensionen des Valenzoktaeders und der koordinierenden Farbstoffe gemachten Annahmen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit einer inzwischen von anderer Seite (R. GRIEB und A. NIGGLI) durchgeführten Fourier-Analyse.

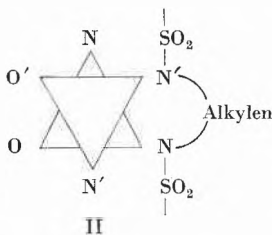
Die an 1:2-Komplexfarbstoffen gesammelten Erfahrungen werden auf trizyklisch metallisierende Farbstoffsysteme, z.B. auf *o*-Hydroxy-*o*'-carboxy-phenylamino-arylazofarbstoffe oder *o*-Hydroxy-*o*'-Sulfantranilid-arylazofarbstoffe übertragen und ihre sterische Anordnung diskutiert. Beim ersten Typ koordinieren die *o,o*'-Substituenten des Azosystems in der Drew-Pfzner-Anordnung, während diejenigen des zweiten Typus in der Sandwich-Anordnung koordinieren. Dies hat praktische Konsequenzen, z.B. höhere Stabilität des ersten Typus, zur Folge.

In pentazyklischen Chromkomplexen aus *o,o*'-Dihydroxydisazobenzol-bis-sulfalkylamid, die als intern verknüpfte 1:2-Sandwich-Komplexe (I) betrachtet werden könnten, schlie-



I

ßen sich zufolge der Brücke gewisse Anordnungen aus. Es wird hier nur eine Form beobachtet, welcher auf Grund ihres Spektrums die Anordnung II zugeschrieben wird.



II

Anordnung der Valenzstellen von I im Valenzoktaeder (Projektion)

Die gleiche Anordnung wird einem aus dem Farbstoff Anthranilsäure $\rightarrow \beta$ -Naphthol erhaltenen Isomeren zugeschrieben, dessen Absorptionsspektrum demjenigen des pentazyklischen sehr ähnlich sieht.

Autoreferat

Makromolekulares Kolloquium der ETH

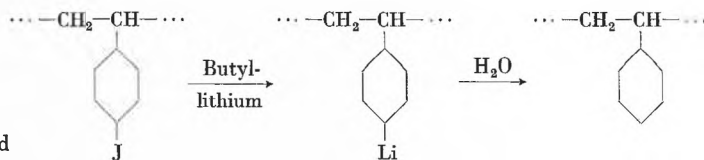
13. Mai 1965

PD Dr. D. BRAUN (Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt),
Neuere Untersuchungen über chemische Reaktionen an makromolekularen Stoffen

Chemische Umsetzungen an makromolekularen Stoffen sind von großer Bedeutung für die Strukturaufklärung von Hochpolymeren. Sie ermöglichen aber auch die Synthese von Makromolekülen, die aus den entsprechenden Monomeren nicht oder nur schwierig zugänglich sind. Von besonderem Interesse ist

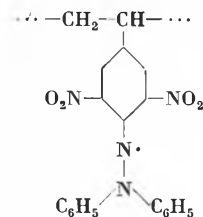
gegenwärtig die Verwendung von makromolekularen Stoffen als Reaktionspartner bei organisch-chemischen Reaktionen; wenig untersucht sind bisher ferner die Zusammenhänge zwischen Taktizität und chemischer Reaktivität von Polymeren. Schließlich werden in neuerer Zeit auch chemische Reaktionen während der technologischen Verarbeitung von Kunststoffen intensiv bearbeitet. Im Vortrag wurden Beispiele für neuere Ergebnisse bei Untersuchungen auf den genannten Gebieten besprochen.

Aus kernhalogenierten Polystyrolen lassen sich verschiedene reaktionsfähige Polystyrolerivate erhalten. Poly-*p*-jodstyrol, das aus dem Monomeren leicht durch Polymerisation oder aus Polystyrol durch Jodierung zugänglich ist, geht mit Butyllithium unter geeigneten Bedingungen quantitativ in das hochreaktive Poly-*p*-lithiumstyrol über, das ein polymeres Analogon des Phenyllithium darstellt. Aus mit Divinylbenzol vernetztem Poly-*p*-jodstyrol erhält man mit Butyllithium ein unlösliches, lithiumorganisches Polymeres, das zu Metallierungs- und zu Halogen-Metall-Austauschreaktionen mit niedermolekularen organischen Verbindungen geeignet ist. Das Metallierungsreagens läßt sich wegen seiner Unlöslichkeit anschließend bequem von den Reaktionsprodukten abtrennen, was in manchen Fällen für präparative Zwecke vorteilhaft ist. – Die quantitative Entjodierung von vernetzten Polyjodstyrolen über die lithiumhaltigen Polymeren ermöglicht die Herstellung von vernetzten Polystyrolen, die wegen des Größenunterschiedes zwischen Jod- und Wasserstoffatomen zusätzliche Hohlräume im Netzwerk enthalten, was die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Netzstruktur, Quellverhalten und chemischer Reaktivität solcher Polystyrole erlaubt:



Durch entsprechende Umsetzungen der Polyolithiumstyrole lassen sich ferner funktionelle Gruppen in das Polymergerüst einfügen, was die Herstellung von selektiv wirksamen Ionenaustauscherharzen ermöglicht.

Aus Poly-*p*-fluorstyrol erhält man durch Nitrierung ein Polymeres, das zumindest teilweise Dinitrofluorstyrol-Grundbausteine enthält und deshalb Umsetzungen mit Aminen, Aminosäuren und ähnlichen Verbindungen zugänglich ist. Mit 1,1-Diphenylhydrazin entsteht so ein polymeres Hydrazin, das durch Oxidation in das entsprechende Hydrazyl übergeht, dessen Gehalt an freien Radikalen durch entsprechende Reaktionen und durch Elektronenspinresonanz-Untersuchungen nachgewiesen werden kann.



Dieses Polymere stellt ein Redoxharz dar, in dem die oxidierte Stufe das freie Radikal ist. Es ist zugleich ein makromolekularer Inhibitor für Vinylpolymerisationen.

Untersuchungen über die Stabilität der sterischen Konfiguration von taktischem Polystyrol ergaben, daß es weder durch mechanischen Abbau noch durch Abbau mit Aluminiumchlorid oder durch Austausch des α -ständigen Wasserstoffatoms durch Kalium und anschließende Hydrolyse möglich ist, isotaktisches Polystyrol zu racemisieren und dadurch in atakti-

sches zu überführen. Beim Poly- α -methylstyrol wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit des thermischen Abbaues deutlich von der Taktizität abhängt; kationisch hergestellte, hochgradig syndiotaktische Polymere werden thermisch langsamer abgebaut als anionisch erhaltene, ataktische Polymere. Dies ist durch den relativ hohen Anteil an sperrigen, thermisch wenig stabilen isotaktischen Verknüpfungen zwischen den Grundbausteinen des ataktischen Poly- α -methylstyrols bedingt.

Autoreferat

Société chimique de Genève

Séance de communication du 14 mai 1965

P. BAUDET et M. CALIN (Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique de l'Université de Genève), *Une nouvelle réaction du diazométhane: La transformation de la fonction N-phénylthiocarbonyl en fonction isocyanate*

Le diazométhane transforme les esters N-phénylthiocarbonyl acides aminés en leur isocyanate. Le méthanol et l'éthanol augmentent la vitesse de réaction. Elle a lieu cependant dans d'autres solvants: éther, dioxanne, tétrahydrofurane, xylène, alcool ter-butylque.

Le remplacement du soufre par l'oxygène aboutissant au N-phényloxy-carbonylglycinate d'éthyle par exemple, empêche l'action du diazométhane.

La substitution du reste N- α -alcoyl- α -carboxylate qui caractérise les acides aminés par un reste alcane, donnant lieu par exemple au N-phénylthiocarbonyl-butylamine diminue fortement la vitesse de la réaction.

La transformation de la fonction N-phénylthiocarbonyl en fonction isocyanate sous l'action du diazométhane dépend donc de la présence du soufre comme thioester, de la force du carbocation du carbonyl et corrélativement de la mobilité de l'hydrogène lié à l'azote.

Le caractère du carbonyl est lui-même dépendant du reste N-alcoyle.

Autoreféré

D. MONNIER, E. MARTIN et W. HAERDI (Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève), *Détermination de traces de manganèse dans les cristaux d'iodures alcalins*

Dans le choix des méthodes, nous sommes limités par le désir d'éviter les séparations (ce qui implique la présence, à côté de traces de manganèse, de relativement très grandes quantités d'iode et de métaux alcalino-terreux), par le fait que nous ne disposons que de fraction de gramme d'échantillon et que le manganèse naturel n'a pas d'isotope.

En chimie analytique moderne, on distingue, parmi les diverses méthodes utilisables celles qui permettent l'analyse directe sur l'échantillon solide (activation, spectrographie) et celles qui nécessitent une mise en solution (spectrophotométrie, polarographie...) ce qui diminue beaucoup la sensibilité. En outre certaines méthodes mettent en jeu la totalité de la substance à doser (activation, titrimétrie...) alors que pour d'autres, la concentration commande la sensibilité (polarographie, spectrophotométrie). En se basant sur ces diverses considérations, notre choix s'est porté sur l'activation aux neutrons

thermiques N.D. d'une part, dont la sensibilité dépend essentiellement du rapport activité du manganèse/activité des particules étrangères, et du flux de neutrons (ou de la masse d'échantillon activée). La polarographie inverse exige une mise en solution mais comme par une préélectrolyse sur une très petite goutte de mercure, on augmente considérablement la concentration du manganèse; on obtient, lors de la réoxydation du manganèse déposé sur le mercure un courant anodique 50 à 100 fois supérieur au courant de diffusion cathodique de la polarographie classique.

a) Activation aux neutrons thermiques

Dans un travail précédent¹, nous avons mis au point un système d'abaque permettant de résoudre théoriquement divers problèmes intéressant le dosage direct des éléments par spectrométrie gamma après activation neutronique. Par la suite, ce nomogramme a été utilisé pour l'étude théorique des limites de dosage non destructif du manganèse dans les cristaux d'iodures alcalins.

Nous nous plaçons dans les meilleures conditions d'activation et de décroissance afin de réduire au maximum les interférences dues aux radioisotopes formés, par activation des éléments présents (K-42 et I-128 pour le KI), méthode décrite dans un précédent article². Nous constatons par exemple que le potassium et l'iode, à poids égal de manganèse, ne gênent pas. Pour que ces deux éléments interfèrent, il faut multiplier leur poids par un certain facteur dont la valeur se détermine directement sur l'axe vertical du nomogramme. C'est un facteur de proportionnalité qui permet d'établir (pour KI) les rapports limites suivants:

$$\frac{\text{Mn}}{\text{K}} = \frac{1}{7 \cdot 10^3} \quad \text{et} \quad \frac{\text{Mn}}{\text{I}} = \frac{1}{2 \cdot 10^4}$$

Sachant que l'iodure de potassium est formé d'environ 25 % de K et de 75 % d'I, un simple calcul nous permet de déterminer la limite de dosage non destructif du Mn dans le KI. Nous trouvons:

$$\frac{\text{Mn}}{\text{K}} = \frac{\text{Mn}}{0,25} = \frac{1}{7 \cdot 10^3}, \quad \text{Mn} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/g KI}$$

$$\frac{\text{Mn}}{\text{I}} = \frac{\text{Mn}}{0,75} = \frac{1}{2 \cdot 10^4}, \quad \text{Mn} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ g/g KI}$$

soit environ 40 p.p.m.

Nous procédons de même pour les autres iodures alcalins et obtenons les valeurs inscrites dans le tableau ci-dessous.

b) Polarographie inverse

Des traces de manganèse peuvent être dosées dans des cristaux de KI, RbI et CsI par polarographie inverse. Le dosage peut être effectué sur les solutions aqueuses de ces sels sans séparation préalable. Les conditions ont été fixées après établissement des courbes intensité-potential sur une électrode à goutte de mercure stationnaire. L'iodure gêne si sa concentration est supérieure à 0,06 M. La limite de dosage est de $2 \cdot 10^{-9}$ g/ml. Une cellule a été mise au point qui permet de travailler sur un volume de solution de 1 ml. Dans ces conditions nous avons calculé les teneurs minima en manganèse que l'on peut doser dans les iodures alcalins. Les valeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

Limite dosage	Polarographie inverse		Activation		Activation	
	$2 \cdot 10^{-9}$ g Mn	p.p.m.	$f = 10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$	p.p.m.	$f = 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$	p.p.m.
		poids d'échantillon		poids d'échantillon		poids d'échantillon
KI	0,20	$1,7 \cdot 10^{-3}$ g	40	$1,3 \cdot 10^{-2}$ g	40	$1,3 \cdot 10^{-6}$ g
RbI	0,17	$2,1 \cdot 10^{-3}$ g	8	$6,2 \cdot 10^{-2}$ g	8	$6,2 \cdot 10^{-6}$ g
CsI	0,13	$2,6 \cdot 10^{-3}$ g	500	10^{-3} g	500	10^{-7} g

¹ Chimia 18 (1964) 138-9.

² Nukleonik 7 (1965) 58-63.

Autoreféré

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken

Am 15. Mai hielt in Burgdorf die Vereinigung diplomierter Chemiker ihre 18. Generalversammlung ab. Die außerordentlich zahlreich erschienenen Mitglieder ließen sich vormittags durch Herrn Direktor SCHULTHESS die Neubauten des Technikums zeigen. Die ohne Zierat, aber doch sehr großzügig erstellten Bauten beeindruckten die Besucher; es bestätigte sich die Auffassung, daß Schulbauten auch ohne kostspieligen Pomp schön und zweckmässig zugleich sein können. Der Vorsteher der Chemieabteilung des Technikums zeigte in einem sehr interessanten Vortrag die neuen Wege auf, nach denen bei der Erteilung des Chemieunterrichts der rasanten Entwicklung der Technik begegnet werden soll.

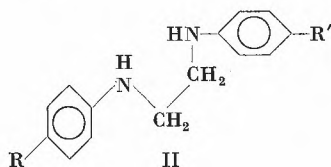
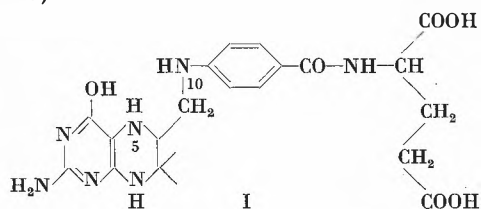
In der anschließenden Generalversammlung kam u. a. nochmals die Titelbezeichnung zur Sprache. Die Versammlung unterstützte einen Antrag, nach dem das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement ersucht werden soll, die längst erwartete Verfügung zu erlassen, die die Absolventen der Chemieabteilungen berechtigt, den seit Jahrzehnten von keiner Seite bestrittenen Titel «diplomierter Chemiker» öffentlich zu führen.

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 21. Mai 1965

Prof. Dr. L. JAENICKE (Institut für Biochemie der Universität Köln), *Modelle und Modellreaktionen im Stoffwechsel der Einkohlenstoffeinheiten*

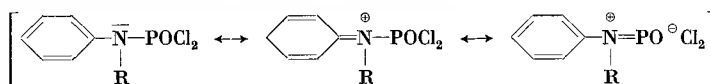
Das aktive Zentrum der Tetrahydrofolsäure (FH₄, I), die im Zellstoffwechsel als Cofaktor der Übertragung und Interkonversion der Einkohlenstoffeinheiten (—CHO, —CH₂OH, —CH₃) dient, wird in der Äthylendiamin-Gruppierung zwischen 5 und 10 des Moleküls gesehen. Mit einfachen symmetrischen Diaryläthylendiaminen (II) konnte die Umwandlung von «Folat»-gebundenem Formaldehyd (der Imidazolidin-Verbindung Methylen—FH₄) in «Folat»-gebundene Ameisensäure (die Imidazolinium-Verbindung Methenyl—FH₄) und die pyridoxal-phosphatabhängige Serintranshydroxymethylase-Reaktion (Serin + FH₄ ⇌ Glycin + Methylen—FH₄) mechanistisch gedeutet werden (vgl. JAENICKE und BRODE, *Liebigs Ann. Chem.* 624 [1959] 120; BRODE und JAENICKE, *Biochem. Z.* 332 [1960] 259).



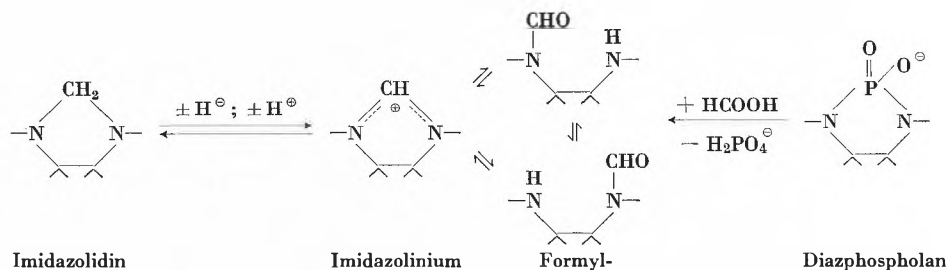
Die für die Aufklärung der Formylwanderung zwischen 10 und 5 der FH₄ und den Mechanismus der Folatformylase-Reaktion (HCOOH + FH₄ + ATP ⇌ 10-CHO—FH₄ + ADP + P_a) erforderlichen unsymmetrischen Diaryläthylendiamine konnten dargestellt werden

1. durch Kondensation von Chloracetaniliden mit aromatischen Aminen und Reduktion der N-Aryl-glycinanilide (Ar—NH—CH₂—CO—NH—Ar') mit LiAlH₄,
2. durch Ringöffnung von N-Aryl-aziridinen mit Acetylchlorid und Kondensation der N-Acetyl-N-β-chloräthylaniline (Ar—N[COCH₃]-CH₂-CH₂-Cl) mit Arylaminen.

Versuche, eindeutige Monoformylderivate der unsymmetrischen Diaryläthylendiamine darzustellen, führten stets zu einem Gleichgewichtsgemisch der beiden Isomeren, dessen Lage von der Elektronegativität der N-Atome der aromatischen Amine abhängt. Aus der Gleichgewichtslage der Ringöffnungsreaktion (Imidazolinium → Formyl) wird abgeleitet, daß sie quantitativ den gleichen pK-Wert wie das freie sekundäre Stickstoffatom hat. Es ergibt sich daraus weiter, daß die beiden gemessenen pK-Werte der FH₄ (5,6 und 2,9) dem Stickstoff 5 bzw. 10 zuzuordnen sind. Die formylierten Modelle verhalten sich chemisch und physikalisch-chemisch weitgehend analog zu den natürlichen Cofaktoren, auch in der Geschwindigkeit und Pufferabhängigkeit der Öffnung des Imidazoliniumrings. Die Folatformylase-Reaktion verläuft vermutlich über ein Enzym-gebundenes zyklisches Tetrahydrofolsäure-phosphat, das im Reaktionsknäuel benachbarte Ameisensäure so polarisiert, daß intermediär ein sehr labiles 5-Formyl-10-phosphoryl-Derivat entsteht, das unter Dephosphorylierung den Imidazoliniumring schließt und dann zu 10-Formyl—FH₄, dem Endprodukt der Reaktion, geöffnet wird. Es läßt sich nämlich mit den Diaryläthylendiamin-Modellen zeigen, daß die aus ihnen dargestellten N,N'-Diaryl-diazphospholane in wäßrigem Formiatpuffer pH 3 bis 5 in einer Reaktion erster Ordnung gleichzeitig hydrolysiert und formyliert werden, wobei das Ausmaß der Formolyse eine nichtlineare Funktion von Ionenstärke und Wasserstoffionenkonzentration ist. Diese Formolyse arbeitet mit den nichtdissoziierten Reaktionspartnern. In nichtwässrigem Milieu geben auch andere Carbonsäuren mit den Cyclophosphorsäureamiden Monoacylderivate. Die neue Klasse der zyklischen Diamidophosphate, ihre Darstellung und Eigenschaften und das unterschiedliche Hydrolyseverhalten der Phosphoamide primärer (alkalisch stabil) und sekundärer aromatischer Amine (alkalisch labil) durch die möglichen Mesomerieverhältnisse [opposing resonance] sind nicht nur für diese begrenzte Fragestellung wichtig, sondern haben allgemeines chemisches Interesse.



Der vorgeschlagene Mechanismus der enzymatischen Reaktion ist mit den experimentellen Ergebnissen der Austauschversuche zu vereinen und stellt eine Modifizierung der biologisch wenig wahrscheinlichen Simultanreaktion zur Bildung von Säureamiden auf Kosten von Pyrophosphatenergie (Kinosynthase-Reaktionen) dar (KUTZBACH, Dissertation Köln, 1965).



Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Argentinien

Das Ende April 1965 in Kraft gesetzte Dekret Nr. 3042, welches die Fabrikabgabepreise für Pharmazeutika normiert, verursacht der pharmazeutischen Industrie schwerste Sorgen. Der schwerwiegendste Mangel, der sich aus den Vorschriften des Dekrets Nr. 3042 über die Berechnung der direkten Herstellkosten ergibt, besteht darin, daß – statt der wirklichen Werte – fiktive, historische Größen eingesetzt werden müssen. Es ist den pharmazeutischen Unternehmen in Argentinien also verwehrt, bei den Materialaufwendungen die gerade in einem Land mit Inflationsdruck betrieblich unerläßlichen Wiederbeschaffungswerte einzusetzen oder bei den Lohnkosten die tatsächlich heute bezahlten Gehälter einzukalkulieren. Die Diskrepanz zwischen der wirklichen Kostenlage und den dekretierten, fiktiven Werten ist nicht zufällig. Sie liegt in der irrationalen statischen Konzeption des Dekretes begründet und wurde offenbar

schon bei dessen Ausarbeitung bewußt in Kauf genommen. Im Zeitpunkt der Unterzeichnung war sie für jedermann offensichtlich; es ist daher ausgeschlossen, daß das Dekret Nr. 3042 *bona fide* unterzeichnet wurde.

Jordanien

In Jordanien wurde die sogenannte Universitätssteuer von 0,5 auf 1% erhöht. Diese Abgabe wird auf alle zollpflichtigen Importe erhoben.

Philippinen

Eine neue Importregelung verlangt, daß für die Zollabfertigung von importierten Waren außer den üblichen Einfuhrdokumenten eine notariell beglaubigte Abschrift eines Deklarationszertifikates, das von der Lieferfirma abzugeben ist, vorgewiesen wird. Diese Regelung gilt ab 1. Juni 1965.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1965, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1965	Total Jan.-April 1965	April 1964	Total Jan.-April 1964	April 1965	Total Jan.-April 1965	April 1964	Total Jan.-April 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3296	12352	3510	11337	14593	58418	15498	53148
Organische chemische Erzeugnisse	29	68447	256333	60303	223252	43079	181404	41124	148784
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	45344	171818	43006	145808	7839	30294	7515	28043
Düngemittel	31a	547	849	508	885	2362	11578	1501	10119
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	55112	211401	61151	209702	10309	45656	10621	38474
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	10506	37961	7789	29103	5025	20221	4896	17906
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4485	18623	5364	18340	4265	13990	3459	11932
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	556	2092	727	2837	1484	5623	883	4016
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	360	1012	207	815	327	1356	326	1372
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	25	79	6	30	417	1611	514	1595
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	17184	55203	14910	52136	7832	30814	7274	24788
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	10745	44316	10422	40244	23590	92150	23358	80585
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3400	13612	3608	14815	16565	59831	19051	61943
Total		220007	825651	211511	749304	137687	552946	136020	482705

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 4,0 % + 10,2 %

+ 1,2 % + 14,6 %

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 1510.01, 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

Gesamtschweizerische Ausfuhr
aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1965, kumulativ für Januar – April 1965,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-April 1965	April 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-April 1964
Maschinen und Apparate	222 131	21,9	863 359	228 809	23,4	826 701
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	58 322	5,8	227 076	54 042	5,5	204 335
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	40 522	4,0	167 403	41 453	4,2	152 080
Diverse Fahrzeuge	6 158	0,6	20 672	5 414	0,6	20 165
Diverse Metalle	63 187	6,2	240 931	55 829	5,7	198 208
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	40 128	4,0	150 957	28 461	2,9	103 646
Uhren	139 303	13,7	504 752	128 682	13,2	457 521
Chemische Erzeugnisse	220 007	21,7	825 651	211 511	21,6	749 304
Textilien*	98 561	9,7	434 752	99 807	10,2	418 741
Erzeugnisse übriger Industrien	126 061	12,4	489 334	123 817	12,7	444 192
Total	1 014 380	100,0	3 924 887	977 825	100,0	3 574 893

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 3,7 %

+ 9,8 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-April 1965	April 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-April 1964
Maschinen und Apparate	154 703	11,8	541 097	161 362	11,6	588 216
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	57 589	4,4	228 481	53 783	3,8	211 099
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	33 163	2,5	101 413	27 235	1,9	91 748
Diverse Fahrzeuge	130 692	9,9	505 329	162 253	11,7	594 648
Diverse Metalle	167 538	12,7	675 846	155 710	11,2	551 139
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	41 520	3,2	165 455	33 449	2,4	133 660
Uhren	6 468	0,5	22 691	5 024	0,4	18 069
Chemische Erzeugnisse	137 687	10,5	552 946	136 020	9,8	482 705
Textilien*	121 471	9,2	520 495	137 567	9,9	530 209
Erzeugnisse übriger Industrien	463 357	35,3	1 843 194	519 086	37,3	1 943 710
Total	1 314 188	100,0	5 156 947	1 391 489	100,0	5 145 203

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

– 5,6 %

+ 0,2 %

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. HEFFTER, fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk, herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg. 15. Band: *Cholinesterases and Anticholinesterase Agents.* Von G. B. KOELLE. VIII + 1220 Seiten. Gebunden DM 298,-. – Das von KOELLE herausgegebene, von zwei Dutzend Mitarbeitern verfaßte (sich des Englischen bedienende) Buch ist in bezug auf alle Probleme der Acetylcholinesterase schlechterdings umfassend. Darüber hinaus gibt es über fast alle Fragen der Bedeutung des Acetylcholins Auskunft. – Stoffe, welche die Acetylcholinesterase hemmen, spielen in der Therapie eine wenig bedeutende Rolle. Ihre praktische Bedeutung liegt in ihrer Gefährlichkeit für Mensch und Tier. Die durch sie gegebenen toxischen Probleme sind wegen ihrer weiten Verbreitung als Insektizide in der Landwirtschaft von höchstem Interesse. Man vergesse auch nicht, daß Organophosphorverbindungen mit Cholinesterasehemmwirkung zu den bedrohlichsten

Kampfstoffen gehören. – Als pharmakologisches Werkzeug zur Erhellung der Acetylcholinwirkungen und des Acetylcholinstoffwechsels spielen Cholinesteraseblocker eine hervorragende Rolle. Die Fülle der Publikationen auf dem Gebiet ist unübersehbar: Allein die Namen der zitierten Autoren belegen im vorliegenden Werk 58 dreispaltige Seiten! – Das Werk ist in zwei Teile gegliedert: Der erste befaßt sich mit der Synthese, der Spaltung und der Funktion des Acetylcholins im Organismus, wobei der Leser jeden erwünschten Aufschluß über die Bedeutung des Acetylcholins an ganglionären, zentralen und neuromuskulären Schaltstellen erhält. Ein Kapitel behandelt die schwierige Frage, ob Acetylcholin bei der Nervenleitung mitwirkt. In diesem Zusammenhang nimmt natürlich die Behandlung der Physiologie der Acetylcholinesterasen einen breiten Raum ein. Es folgt eine Darstellung der Kinetik der Acetylcholinesterase und ähnlicher Esterasen mit besonderer Berücksichtigung der Hemmstoff-Substrat-Wechselwirkung am Enzym. – Der zweite

Teil des Buches ist den Cholinesterasehemmstoffen gewidmet. Als erste Gruppe werden hier die sogenannten «reversiblen» Hemmstoffe behandelt (Stoffe vom Typ des Neostigmins und bisquaternäre Verbindungen) sowie eine Reihe von unspezifischen Hemmstoffen (welche noch andere biologische Wirkungen haben, die im Vordergrund stehen). Es folgen Kapitel über Geschichte und Chemie der Organophosphorverbindungen; bemerkenswert ist die Vollständigkeit, die hier zum Teil durch tabellarische Darstellung erreicht wird. Ein eigenes Kapitel gilt dem Stoffwechsel der Organophosphate. Anschließend werden die physiologischen Wirkungen, welche durch Acetylcholinesteraseblockierung an den verschiedenen Organsystemen (wie vegetativem Nervensystem, Muskel, zentralem Nervensystem) erzielt werden, analysiert. Weiter finden wir ein Kapitel über Cholinesterasehemmer als Insektizide, eines über die Wirkung solcher Verbindungen auf die Ontogenese der Organismen, zwei über die Toxikologie dieser Verbindungen. Den letzteren folgt sinnvollerweise ein Kapitel über pharmakologische Antagonisten und ein anderes über die chemische Reaktivierung der Cholinesterase, welche mit Organophosphaten vergiftet ist (Typus: PAM, Pralidoxim). Abgeschlossen wird das Werk durch Kapitel über die Wirkung der Cholinesterasehemmer am Menschen, sowohl in toxikologischer wie in therapeutischer Hinsicht. Bei der therapeutischen Verwendung wird eingehend die Myasthenia gravis und das bisher gesammelte Wissen über deren Pathogenese dargestellt. – Das gewaltige, 1080 Seiten umfassende Werk wird auf Jahre hinaus nicht nur für Pharmakologen und Toxikologen, sondern auch für Chemiker, Entomologen und Ärzte ein Nachschlagewerk für alle Fragen der Physiologie des Acetylcholins, der Cholinesterasen und der Hemmstoffe der Cholinesterasen darstellen.

H. J. Schatzmann

Symmetry in Inorganic Chemistry. Von P. B. DORAIN. VI + 122 Seiten. Addison-Wesley Publishing, Reading, Massachusetts/Palo Alto/London 1965. Broschiert \$ 1.95. – Unter dem Stichwort Symmetrie vereinigt der Autor knappe Darstellungen der Kristallstrukturbestimmung einfacher anorganischer Festkörper und der Untersuchung optischer und magnetischer Eigenschaften von Koordinationsverbindungen. Die Bedeutung der Symmetrie bei Festkörperstrukturen ist evident und dem Naturwissenschaftler seit langem geläufig. Neueren Datums ist die Erkenntnis, daß Moleküleigenschaften wesentlich durch die Symmetrie des elektrischen Feldes der ein Zentral-Ion umgebenden Liganden bestimmt sein können. Oft erlauben Symmetriebetrachtungen allein, qualitative oder semi-quantitative Aussagen in bezug auf optische und magnetische Eigenschaften von komplexen Partikeln zu machen. Da zum Verständnis dieser Zusammenhänge quantenmechanische Kenntnisse erforderlich sind, geht der gedrängten Darstellung der Kristallfeldtheorie eine kurze Einführung in die Elemente der Quantenmechanik der Atome voraus. – Der geringe Umfang des Büchleins erlaubt in beiden Teilen kaum mehr als einen oberflächlichen Einblick in die Materie. Die Untersuchung der Mikrosymmetrie von Komplexverbindungen bleibt daher auch vernünftigerweise auf das Stadium der rein elektrostatischen Behandlung beschränkt. Als erste Anregung zum weiteren Studium der behandelten Gebiete kann das Taschenbüchlein sehr empfohlen werden.

S. Fallab

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. I. Herausgeber F. G. A. STONE und R. WEST. XI + 334 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 11.00. – Im ersten Band der *Advances in Organometallic Chemistry*, die jährlich erscheinen sollen, werden sechs unter sich nicht zusammenhängende Teilgebiete der Chemie von metallorganischen Verbindungen behandelt. Das Erscheinen dieser Reihe ist zweifellos sehr zu begrüßen, besonders wenn man bedenkt, daß die dieses Spezialfach betreffenden Originalarbeiten wie auch Übersichtsreferate bisher wahllos sowohl in anorganisch- wie in organisch-chemischen Zeitschriften veröffentlicht worden sind. Die Anschaffung des vorliegenden Werkes ist deshalb nicht nur für den Spezialisten, sondern auch für andere Chemiker, die sich einen Überblick über dieses in rascher Entwicklung begriffene Gebiet verschaffen möchten, zu empfehlen. Inhaltlich besonders hervorzuheben ist die ausgezeichnete Übersicht von R. PETTIT und G. F. EMERSON über «Diene-Iron Carbonyl Complexes and Related Species» sowie eine nützliche Zusammenfassung der Reaktionen von Organo-Zinnhydriden (HENRY G. KUIVILA). Dasselbe gilt auch für den Beitrag von P. M. TREICHEL und F. G. A. STONE über «Fluorocarbon Derivatives of Metals», wobei allerdings auffällt, daß sich der Inhalt stellenweise weitgehend deckt mit einer von H. C. CLARK verfaßten Arbeit über «Perfluoroalkyl-Derivatives of the Elements» (erschieden in *Advances in Fluorine Chemistry* 3 [1963], Heraus-

geber in beiden Fällen Academic Press). Bei einer weitem Übersicht von R. C. FUSON über «Conjugate Addition of Grignard Reagents to Aromatic Systems» stellt sich die Frage, ob diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht nutzbringender in einem Werk der organischen Chemie veröffentlicht worden wäre.

H. Wehrli

Wheat, Chemistry and Technology. Edited by H. LYNKA. American Association of Cereal Chemists, St. Paul (Minnesota) 1964. Gebunden \$ 18.–. – Wohl kaum ist über eine Getreideart so viel geforscht und geschrieben worden wie über den Weizen. Sind doch schon Aufzeichnungen, die Tausende von Jahren vor unserer Zeitrechnung gemacht wurden, entdeckt worden, in denen Anbau und Verwendung des Weizens beschrieben wird. – Das vorliegende Werk behandelt alle Phasen des Weizens von der Pflanzung bis zum Brot. Mit welcher Fachkenntnis und Gründlichkeit diese Themen behandelt wurden, beweist der Umstand, daß 24 der namhaftesten Fachleute von Amerika und Europa als Mitarbeiter zeichnen. – Nach einem kurzen und klaren Vorwort wird im *ersten Teil* der Weizen behandelt. Kapitel 1 ist betitelt mit «Produktion und Vermahlung des Weizens». Nebst Herkunft und Klassifikation kommen auch Betrachtungen über den Vergleich mit andern stärkehaltigen Nahrungsmitteln zur Sprache. Weizenverbrauchsdaten von den meisten Ländern der Welt und viele Angaben und Tabellen über Produktion, Export und Ernährungsgewohnheiten vervollständigen dieses Kapitel. Kapitel 2: Kriterien der Weizenqualität. Nicht nur für die kantonalen chemischen Laboratorien, sondern auch für Analytiker im allgemeinen ist dieser Abschnitt eine Fundgrube und oft ein sehr wertvoller Ratgeber in Streitfragen. – Mit Seite 55 beginnt der *zweite Teil* über *Mahlprodukte des Weizens*. Kapitel 3: Mikroskopische Struktur und Zusammensetzung des Weizenkornes. Den drei große Spezialisten ist es gelungen, ein riesiges Analysenmaterial übersichtlich und klar zusammenzustellen und zu ordnen, wie es bis heute nirgends zu finden war und nun als wertvolles Nachschlagewerk dient. Kapitel 4: Grundlagen der Mälerei. Es darf besonders hervorgehoben werden, daß diese Kapitel von zwei europäischen Autoren, einem Engländer und einem Schweizer (C. R. JONES, Research Association of British Flour-Millers, Cereal Research Station, St. Albans [England], und E. ZIEGLER, Leiter der Schweizerischen Mälereifachschule in St. Gallen) verfaßt wurde. Es ist die längste Abhandlung (72 Seiten mit nahezu 250 Literaturnachweisen); denn sie bildet den eigentlichen Kern des großen Werkes. Nicht, wie das Produkt *bearbeitet* wird, sondern was an ihm *geschieht*, kommt hier zur Sprache. Ergänzend werden im Kapitel 5: Die Kriterien der Mehqualität behandelt. Diesen drei Hauptkapiteln des zweiten Teils folgt im *dritten Teil* eine Zusammenfassung, die ihresgleichen sucht. Dieser Teil ist betitelt mit: Die wichtigsten chemischen Komponenten von Weizen und Mehl. Es folgen die hervorragenden Kapitel: 6 Proteine; 7 Kohlenwasserstoffe; 8 Lipide; 9 Enzyme; 10 Weizenpigmente und Melfarbe. – Auf Seite 465 beginnt der *vierte Teil*: Teig, bearbeitet von den Autoren BLOKSMA (Holland) und H. LYNKA (Kanada). Das 11. Kapitel lautet: Grundlegende Betrachtungen über die Teigeigenschaften. Wohl einzig in ihrer Art ist diese Zusammenfassung der Ansichten über ein im Ausbau befindliches Gebiet. Mit der heute immer mehr in Betracht kommenden kontinuierlichen Bäckerei kommt dem Problem der Teigeigenschaften eine immer größere Rolle zu. Im *fünften* und *letzten Teil* werden die Endprodukte des Weizens beschrieben. Es folgen die Kapitel 12: Hartweizen und Teigwaren; 13 Produkte von Weizenmehl; 14 Brot (Autor im Laufe des Niederschreibens gestorben). – Die Autoren für diese vierzehn Kapitel sind gut gewählt, indem jeder das ihm besonders gelegene Gebiet zur Behandlung zugeteilt bekam. Neben der klaren Gruppierung und den gut leserlichen Schriftsätzen ergänzen noch 69 Abbildungen und 107 Tabellen das umfassende Werk. Was aber hinter den 2090 Quellenangaben, welche gruppenweise am Ende von jedem Kapitel aufgeführt sind, für eine Riesenarbeit steckt, vermag nur der Fachmann zu erkennen. Das Buch darf dank seiner tiefen Schürfung auf den neuesten Gebieten wie auch durch seine umfassende «Bandbreite» öffentlichen und privaten Instituten sowie Großbäckereien, Mühlenbetrieben und Fachschulen bestens empfohlen werden.

E. Stürzinger-Baillif

The Discovery of Radioactivity and Transmutation. Von A. ROMER. Classics of Science, Vol. 2. XIV + 233 Seiten. Dover Publications, Inc., New York 1964. Broschiert \$ 1.65. – Der hohe didaktische Wert, der im Studium von historischen und rezenten chemischen Originalarbeiten liegt, ist seit langem evident, scheint aber da und dort in Vergessenheit geraten zu sein. Man ist daher höchst erfreut, feststellen zu können, daß es der Verlag Dover Publications unternommen hat, eine Serie «Classics of Science» herauszugeben, die

auch einem studentischen Portemonnaie adäquat ist und erlaubt, die wesentlichen Originalarbeiten zu einem bestimmten Thema ohne zeitraubende Literaturrecherchen zu studieren. Das vorliegende Bändchen *The Discovery of Radioactivity and Transmutation* behandelt in Originalaufätzen von BECQUEREL, RUTHERFORD, CURIE, RAMSAY u. a. m. die historische Entwicklung, die zur Entdeckung der Radioaktivität und zur Umwandlung der Elemente führte, und zwar in einer Art und Weise, wie sie den meisten Chemikern von den 1889 von WILHELM OSTWALD herausgegebenen und heute längst vergriffenen «Ostwald's Klassikern der exakten Naturwissenschaften» her bekannt ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß ein Bändchen der «Classics of Science» Arbeiten von mehreren Autoren enthält, welche zudem kommentiert sind. Jedes Buch enthält auch Porträts und biographische Notizen. – «Aus der Vergangenheit lernen wir die Gegenwart begreifen und das Kommende vorahnen.»

E. Rey

The Chemistry of Alkenes. The Chemistry of Functional Groups. Von S. PATAI. X + 1315 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 315 s. – In Israel hat eine neue Buchfolge ihren Ursprung: *The Chemistry of Functional Groups*. Zurzeit liegt der im Titel genannte, erste Band vor. Vorgesehen sind noch zwei weitere: *The Chemistry of the Carbonyl Group* und *The Chemistry of the Ether Linkage*. Man erschrickt im ersten Moment ob dem Umfang der Alkene-Chemie mit ihren mehr als 1300 Seiten. Schon bei der Durchsicht des Inhaltes erkennt man jedoch rasch den planvollen, großangelegten Aufbau, der durch Beizug einer Reihe kompetenter Autoren möglich wurde. So haben wir also eines der Teamworks vor uns, wie wir sie in den letzten Jahren laufend oder fast ausschließlich antreffen, wenn ein chemisches Teilgebiet erschöpfend dargestellt werden muß. Der große Umfang macht eine Beurteilung naturgemäß schwierig, kann doch der Kritiker nur jene Kapitel sauber beurteilen, die seinem Arbeitsgebiet naheliegen. Dies gilt etwa für den recht speziellen Beitrag «Wellenmechanik der Alken-Bindung» (150 Seiten) oder für «Olefin bildende Reaktionen in der Gasphase», bei dem ein Crackspezialist am ehesten Angaben über Vollständigkeit machen könnte. – Nebst den Bildungen in der Gasphase kommen auch die Synthesen durch Elimination zur Darstellung. In konzentrierter Form, d. h. auf knapp 30 Seiten, werden sodann die Alkenbildungsreaktionen durch Kondensation zusammengefaßt. – Über chemische und physikalische Nachweismethoden berichtet ein Artikel von KUCHAR. Etwas stiefmütterlich scheinen uns darin die NMR-Daten behandelt. – Bei den Alkenkomplexen der Übergangsmetalle finden sich eingehende Angaben von Butadien bis zu den homozyklischen 8-Ring-Verbindungen (CAIS). Alken-Umlagerungen sind von MACKENZIE zusammengestellt. Ein eingehendes Kapitel über «Nucleophile Angriffe auf CC-Doppelbindungen» (PATAI und RAPPOPORT) leitet über zu einer weiteren Gruppe typischer Reaktionen, z. B. mit Radikalen und Carbenen (CADOGAN und PERKIN), «Allylreaktionen» (DE WOLFE und YOUNG) und «Cycloadditionsreaktionen der Alkene» (HUISGEN, GRASHEY und SAUER). – Spezielle Alkene kommen gegen Ende des Bandes zur Darstellung, so die konjugierten Diene (CAIS), die Cumulene (FISCHER) und die Ketene (LACEY). – Als Zusammenfassung unseres Eindrucks über die erwähnten Kapitel darf wohl festgehalten werden, daß es sich um ein Werk von imponierender Mannigfaltigkeit und Vollständigkeit handelt.

A. Marxer

Stereochemistry. Von J. GRUNDY. X + 227 Seiten. Butterworths, London 1964. Gebunden 35 s. – In seinem Buch *Stereochemistry* (The Static Principle) macht J. GRUNDY den interessanten Versuch, die Grundlagen der Stereochemie auf die Geometrie der Moleküle zurückzuführen. Dazu werden im ersten Kapitel die verschiedenen Hybridisierungszustände der für die organische Chemie wichtigen Elemente zusammenfassend diskutiert, jedoch ohne Berücksichtigung der mathematischen Behandlung der quantenchemischen Probleme. Zwei weitere Kapitel befassen sich mit den sterischen, elektrostatischen und energetischen Einflüssen, denen die Molekülgeometrie unterworfen ist. Der daran anschließende Abschnitt über die verschiedenen Typen der Stereochemie leitet schließlich über zur Diskussion der optisch aktiven Verbindungen, unterteilt in aliphatische, alicyclische und dissymmetrische Verbindungen. Den Abschluß bilden das Problem der *cis-trans*-Isomerie und eine Klassifizierung der Stereoisomeren. – Das Buch ist flüssig geschrieben, und J. GRUNDY versteht es besonders im ersten Teil, das Wesentliche der behandelten Phänomene klar herauszustellen. Angenehm fallen auch die Zusammenfassungen am Schluß der einzelnen Kapitel auf. Störend mag lediglich wirken, daß im Text der Namen fast ausschließlich

die Nummern der Formelschemata, auch wenn diese mehrere Seiten entfernt stehen, verwendet werden. Das Werk richtet sich in erster Linie an den Anfänger in Stereochemie und kann speziell dem Studenten als Ergänzung zur Vorlesung empfohlen werden.

H.-P. Schlunke

Stöchiometrische Aufgabensammlung. Von W. BAHRDT und R. SCHEER. Sammlung Götschen, Band 452. 8. Auflage. 119 Seiten. Verlag der Gruyter, Berlin 1964. Broschiert DM 3,60. – Für Chemiestudenten ist das vorliegende Götschen-Bändchen insofern ungeeignet, weil ein großer Teil des behandelten Stoffes als vom Gymnasium her bekannt vorausgesetzt wird. Wer aber in seinem Betrieb Laborantenlehrlinge auszubilden hat, wird froh sein, in diesem handlichen Büchlein Aufgaben zu finden, die eine willkommene Ergänzung des Gewerbeschulunterrichtes darstellen.

A. Schürch

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 3. Von A. R. KATRITZKY. XIV + 421 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13,00. – Es wurden an dieser Stelle bereits die Bände 1 und 2 von KATRITZKYs heterozyklischen Fortschrittsberichten besprochen. Auch beim 3. Band handelt es sich um ein Gemeinschaftswerk mehrerer Autoren. Es finden sich darin zwei verschiedene Themen behandelt, so drei Beiträge über bestimmte Heterozyklen: Carboline (A. ABRAMOVITCH und I. D. SPENSER), 1,2,3,4-Thiatriazole (K. A. JENSEN und C. PEDERSEN) und Pentazole (I. UGR), die Carboline, eine weitverbreitete Stoffklasse, die anderen beiden äußerst selten bearbeitete heterozyklische Systeme. – Das zweite Thema umfaßt vier Arbeiten über gleichartige Reaktionen an verschiedenen heterozyklischen Reihen, so über die Quaternisierung heterozyklischer Verbindungen (G. F. DUFFIN), über die Reaktion heterozyklischer Verbindungen mit Carbenen (C. W. REES und C. E. SMITHEN), über die Anwendung der Hammett-Gleichung auf heterozyklische Verbindungen (H. H. JEFFE und H. LLOYD JONES) und über die nucleophile, heteroaromatische Substitution (G. ILLUMINATI), wobei als wichtigste Beiträge jene über die Quaternisierung und über die nucleophile Substitution zu bewerten sind, indem die Quaternisierung von heterozyklischen Verbindungen mit mehreren N-Atomen immer die Frage aufwirft, welches N-Atom zuerst oder allein quaternisiert wird. Hier den gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse zusammenge stellt zu haben, ist bereits ein großes Verdienst. ILLUMINATI bringt ein reiches Material an Daten, die den Einfluß eines oder mehrerer Heteroatome auf ein fixiertes Halogenatom oder denjenigen variabler Stellungen des Halogenatoms in ein und demselben Heterozyklus bei der nucleophilen Substitution (Amine, OCH_3) aufzeigen.

A. Marxer

Essays in Coordination Chemistry, dedicated to GEROLD SCHWARZENBACH. Herausgegeben von W. SCHNEIDER, G. ANDEREGG und R. GUT. 305 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1964. Gebunden Fr. 48.–. – Wenn heute oft von einer «Renaissance» der anorganischen Chemie gesprochen wird, so ist damit von Ergebnissen die Rede, die unter dem Begriff «Koordinationschemie» zusammengefaßt sind. Die wesentliche Einsicht ist so zu formulieren, daß die Eigenschaften von Metallionen in Lösung oder im Festkörper maßgeblich durch die unmittelbare Umgebung, also durch die Koordinationshülle, bestimmt werden. Es ist deshalb sehr verdienstvoll, daß sich W. SCHNEIDER, G. ANDEREGG und R. GUT entschlossen haben, im Festband zum 60. Geburtstag von GEROLD SCHWARZENBACH einen Überblick über dieses spannende Gebiet zu geben. Dieses Vorhaben ist zwar insofern nicht ungewöhnlich, da ein großer Teil der Arbeiten SCHWARZENBACHS diesem Gegenstand gewidmet war. Das besondere Verdienst liegt darin, daß den Autoren gestattet wurde, ihre Arbeiten in einer Form abzufassen, die dem literarischen Begriff «Essay» sehr nahe kommt. Wenn das Buch auch einige Beiträge enthält, die besser der Redaktion einer der üblichen Fachzeitschriften anvertraut worden wären, so finden sich doch einige in ihrer Art einmalige Arbeiten. Erwähnt sei hier nur die reizvolle Studie von L. G. SILLÉN über die Entstehungsgeschichte der Chemie wäßriger Lösungen in Skandinavien. Der durch seine Originalität weitbekannte Autor hat sich mit dieser Schilderung selbst übertroffen. P. Schindler

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHEMER), Vol. 5. Second Edition. XIV + 884 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 338 s. – Der vorliegende 5. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* von KIRK-OTHEMER umfaßt die Titel «Chlorine» bis «Colors for Foods, Drugs and Cosmetics» in der bewährten Bearbeitung durch Spezialisten aus Wissenschaft und Industrie. In den ersten Kapiteln werden sämtliche wichtigen Chlorerivate, wie Chlorhydrine und Chlorkohlenwasserstoffe, mit ihren technischen Anwendungen behandelt.

In weiteren Kapiteln werden die Chromatographie, Chrom und Chromlegierungen, Zimtsäure, Zitronensäure, Kohle, Beschichtungen von Geweben und Metallen, Kobalt und seine Verbindungen und Kaffee diskutiert. Besonders lesenswert sind die Kapitel über Farbe und Konstitution organischer Farbstoffe, Kolorimetrie, Farbmetrik und Farbenphotographie. – Die Darstellung der einzelnen Kapitel zeugt von großer Sachkenntnis der Bearbeiter und zeichnet sich durch eine prägnante Kürze aus. Die nach jedem Abschnitt angeführte Literaturübersicht ist für den Benützer des Werkes sehr wertvoll. Im ganzen gesehen reiht sich dieser neue Band würdig an die bisher erschienenen an und dürfte jeder Fachbibliothek zur Zierde gereichen.

H. Hopff

Fehler bei chemischen Analysen. Von K. ECKSCHLAGER. 164 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1964. Gebunden DM 24,50. – Die eigene analytische Arbeit des Verfassers gab den Anlaß, einen Überblick über die Fehler chemischer Analysen auszuarbeiten. Das Buch erfordert keine Vorkenntnisse der Statistik und wendet sich deshalb nicht nur an vollausgebildete Chemiker. Der Verfasser versteht es, ohne erschwerende Abstraktionen die Methoden zu vermitteln, mit deren Hilfe eine objektive Beurteilung der Fehler von Analyseergebnissen möglich ist; es wird aber auch gezeigt, wo die Ursachen der entstandenen Fehler zu suchen sind. Es ist jedoch zu bezweifeln, daß die Fehlerursachen immer gefunden werden: Die bei der Probenahme möglichen Fehler werden nicht berücksichtigt.

R. Grauer

The Law of Mass Action. A Centenary Volume 1864–1964. Von Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo. 194 Seiten. Universitetsforlaget, Oslo 1964. Broschiert. – Rückblickend wird die Geburtsstunde einer für die moderne Wissenschaft wesentlichen Gesetzmäßigkeit gerne als ein Ereignis betrachtet, das die Gelehrten der damaligen Zeit aufhorchen ließ, das die Entwicklung der Wissenschaft von einem Tag auf den andern in neue Bahnen lenkte. Am 11. März 1864 hatten weder die Mitglieder der Norwegischen Akademie der Wissenschaften noch GULDBERG und WAAGE selbst das Gefühl, Zeugen eines besonderen Ereignisses zu sein: Nach dem Vortrag von WAAGE über die chemische Affinität wurde aus dem Auditorium keine einzige Frage gestellt. Glücklicherweise wurde nicht versucht, jene Sitzung der Norwegischen Akademie zu einem dramatischen Schauplatz zu machen. Besondere Sympathie verdienen die Verfasser dafür, daß GULDBERG und WAAGE im ersten, historischen Teil der Broschüre nicht mit Aureolen umgeben werden. Dem Kenner der norwegischen Sprache bringt der Faksimileabdruck der Originalpublikation sicher interessante Aspekte. Die Mehrheit der Leser wird jedoch eine englische Übersetzung vermissen. – Beiträge von namhaften Physikochemikern über moderne Aspekte des Massenwirkungsgesetzes bilden den zweiten Teil. Diese Art von Ergänzung der historisch gewordenen Arbeiten ist nachahmenswert. Ganz im Gegensatz zum Inhalt verdient die Ausstattung der Broschüre das Prädikat «bedauerlich».

R. Grauer

Handbuch der Spurenanalyse. Von O. G. KOCH und G. A. KOCH-DE-NIC. XV + 1232 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg / New York 1964. Gebunden DM 226,-. – Das Werk nennt sich zwar Handbuch, obschon es in Wirklichkeit ein Lehrbuch ist, das den Chemiker in didaktisch geschickter Weise in ein Gebiet einführt, das im Untertitel als «Die Anreicherung und Bestimmung von Spurenelementen unter Anwendung extraktiver, photometrischer, mikrobiologischer und anderer Verfahren» umschrieben wird. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß der Anfänger anhand des sorgfältig redigierten Registers eine narrensichere, direkt anwendbare Arbeitsvorschrift findet. Unerläßliche Voraussetzung für den sinnvollen Gebrauch des Handbuchs ist das Studium der einleitenden Abschnitte, die den angehenden «Spurenanalysten» in die Arbeitstechnik in weitestem Sinne einführen. – Es wäre wenig sinnvoll, die gebotene Leistung anhand eines Druckfehlerverzeichnisses oder durch Hinweise auf eventuell unberücksichtigte Literaturstellen zu beurteilen. Maßgebend für die Kritik ist dagegen die erstaunliche Tatsache, daß ein Buch dieses Umfangs nicht als Gemeinschaftsarbeit eines großen Teamworks präsentiert wird, sondern als ausgewogene Arbeit von zwei Autoren. – Eine spezielle Empfehlung dieses Buches erübrigt sich im Hinblick auf die Tatsache, daß Nachweis und Bestimmung von Spuren Aufgaben sind, die früher hauptsächlich dem Spezialisten, heute aber einer ständig zunehmenden Zahl von Chemikern gestellt werden.

R. Grauer

Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum. Von R. W. MOSHIER. International Series of Monographs on Analytical Chemistry,

Vol. 16. VI + 278 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 90 s. – Die große Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens von Tantal und Niob hatte zur Folge, daß erst die Entwicklung neuerer Verfahren, wie Ionenaustausch, Papierchromatographie und flüssig/flüssig-Extraktion, eine genaue quantitative Bestimmung dieser Elemente ermöglichte. R. W. MOSHIER hat sich die Aufgabe gestellt, die in der Fachliteratur verstreuten Arbeiten über die analytische Bestimmung von Tantal und Niob zu sichten. Das Ergebnis ist eine Sammlung von praktischen Anleitungen, die es meist überflüssig macht, die Originalliteratur zu konsultieren. Die Beschreibung neuer Verfahren und Reagentien kann auch dem erfahrenen Praktiker manche Anregung geben, die dazu beiträgt, die Analysengenaugkeit zu erhöhen oder den Zeitaufwand herabzusetzen.

R. Grauer

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. HEFFTER. Fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. 16. Band: *Erzeugung von Krankheitszuständen durch das Experiment.* 7. Teil: *Zentralnervensystem.* Von C. STUMPF und H. PETSCHE. XII + 316 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg. Gebunden DM 112,-. – Der Band beschäftigt sich mit der künstlichen Erzeugung von Krankheiten des Zentralnervensystems an Laboratoriumstieren, welche als Modelle für «natürliche» Krankheiten und deren Therapie nützlich sind oder sein können. – Es werden behandelt die chemische Erzeugung von Tremor (als Modell für parkinsonartige Krankheiten), chemische und elektrische Auslösung von zentralen Krämpfen als Modelle für Epilepsie und, damit verwandt, die chemisch bedingte «Katalepsie». Ferner wird die Sucht für morphinartig wirkende Stoffe und für Barbiturate am Tier besprochen. Hier ist besonders wichtig die Untersuchung der Abstinenzsymptome. – Ein etwas anders geartetes Gebiet sind die natürlichen Krankheiten des Zentralnervensystems der Tiere, welche als Modelle für nichtidentische menschliche Erkrankungen dienen können. Unter diesem Gesichtspunkt werden Entmarkungskrankheiten, virusbedingte Encephalitiden und bakterielle Erkrankungen des Gehirns und der Hirnhäute besprochen. – Schließlich werden auch mechanische Schädigungen des Gehirns (Comotio cerebri), mechanische Störung der Hirnzirkulation und Strahlenschädigungen sowohl am erwachsenen wie am unreifen Gehirn berücksichtigt. Das Buch dürfte ein sehr nützlich Hilfsmittel für alle diejenigen sein, die sich mit dem schwierigen Gebiet der experimentellen Neurologie und mit Neuropharmakologie beschäftigen.

H. J. Schatzmann

Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Von D. SWERN. 3. Auflage. XIV + 1103 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 189 s. – Seit zwanzig Jahren gehört nun BAILEY'S Handbuch zum Rüstzeug des Fettchemikers. In dieser neuesten Auflage sind wiederum die neuesten Entwicklungen der Technik wie auch die Erkenntnisse der Wissenschaft berücksichtigt. So finden wir beispielsweise in dem jedem der 23 Kapitel beigefügten ausführlichen Literaturverzeichnis die Literaturangaben bis 1964 berücksichtigt. – Die Autoren haben den bisherigen Aufbau des Werkes beibehalten, aber doch soviel erneuert, daß auch bisherige Benützer des Werkes nicht zögern werden, den neuen «Bailey» anzuschaffen, trotz des ansehnlichen Preises. – Das Buch besteht wiederum aus zwei Teilen: Der 1. Teil «The nature of fats and oils» behandelt die Eigenschaften der Fette und Öle und deren Komponenten, der Glyceride und der Fettsäuren. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkte, Oberflächenspannung, Schmelzausdehnung und spezifische Wärme, werden sehr gründlich, auch von der theoretischen Seite her, beleuchtet. Leider macht sich hier bei den Diagrammen und Tabellen der thermischen Eigenschaften für uns Europäer der Nachteil bemerkbar, daß die Temperaturskala der Amerikaner immer noch weitgehend auf «Fahrenheit» basiert. Sehr ausführlich werden auch die Absorptionsspektren behandelt. Unter anderem wird z. B. behauptet, daß die spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Linol- und Linolensäure «the only reliable method» sei. Heute ist aber die Gaschromatographie der Fettsäuren so entwickelt, daß sie auch hier die ältere Methode zu konkurrenzieren vermag. Im zweiten Teil finden wir eine ausführliche Zusammenstellung der Eigenschaften, Kennzahlen, Fettsäure- und Glyceridzusammensetzung der verschiedenen vorkommenden Fette und Öle (80 Seiten). Natürlich stellt man auch hier fest, daß in den USA vor allem Sojaöl und Cottonöl verarbeitet und konsumiert werden. 1959 wurde in den USA 20mal mehr Sojaöl als Erdnußöl konsumiert. Im zweiten Teil des Werkes werden auch noch die den Fetten und Ölen verwandten Stoffe, wie Seifen und Detergentien, Lacke und

Farben, Linoleum, Kitte, Schmiermittel und Weichmacher, übersichtlich behandelt, ohne sich allzusehr in Details zu verlieren. Ein kurzes Kapitel ist den synthetischen Fettsäuren und Fetten gewidmet, die für die Ernährung vorderhand bedeutungslos sind, da die Entfernung der verzweigten Fettsäuren, die ebenfalls entstehen, sehr schwierig ist. Für die Behandlung der mehr fabrikatorischen Kapitel, wie Ölsaatlagerung, Ölgewinnung, Raffination und Härtung, stehen mehr als 400 Seiten zur Verfügung. Die hauptsächlichsten Verfahren sind in übersichtlichen Schemata dargestellt. Die neueren Raffinationsverfahren, die auch ein kontinuierliches Arbeiten erlauben, werden mitgeteilt, sie sind schließlich auch in den USA zuerst und stark vorangetrieben worden. – BAILEYS Handbuch dürfte sich nicht nur an die Fettchemiker und Technologen der Öl- und Fettindustrie wenden, sondern auch an jegliche Interessenten, die sich in das wichtige, vielseitige und interessante Gebiet der Fette und Öle einarbeiten wollen.

H. Brügger

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. HEFFTER. Fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. 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.–. – Dieser Band ergänzt den früher erschienenen über Nebennierenrindenhormone. Er ist wiederum in englischer Sprache verfaßt. Das erste Kapitel von LEVINE und GOLDSTEIN befaßt sich mit den Wirkungen der Glucocorticoide, nämlich dem Eingriff derselben in den Kohlehydratstoffwechsel, der Antistresswirkung und der antiinflammatorischen Wirkung; diskutiert wird auch der mögliche Zusammenhang zwischen diesen Hormonen und gewissen psychischen Aberrationen und ihre Bedeutung für die Wasserdurese. – Das zweite Kapitel von HOFMANN und SOBEL behandelt die Nebenniereninsuffizienz als Krankheit des Menschen. Es wird die Pathogenese des Morbus Addison, die gestörte Funktion der verschiedenen Organsysteme und der abnorme Ablauf der Stoffwechselvorgänge bei dieser Krankheit dargestellt. Die Substitutionstherapie mit Nebennierenrindenhormonen wird behandelt, und das Kapitel schließt mit einer Betrachtung über die Sekretion von ACTH beim Morbus Addison.

H. J. Schatzmann

HOPPE-SEILER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse.* Für Ärzte, Biologen und Chemiker. Herausgegeben von K. LANG und E. LEHNARTZ unter Mitarbeit von O. HOFFMANN-OSTENHOF und G. SIEBERT. Sechster Band, Teil A: *Enzyme*. XX + 1052 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York 1964. Gebunden DM 360.–. – Den letzten Teil der 10. Auflage dieses bewährten Handbuches bildet das umfangreiche Kapitel der Enzyme. Dieses Gebiet soll in drei Teilen behandelt werden, wovon der Teil A kürzlich erschienen ist. An die vierzig Mitarbeiter haben es verstanden, eine weitläufige Materie in kompetenter Weise umsichtig und klar wiederzugeben. – Eingeleitet wird das Werk mit der Klassifikation und Nomenklatur der Enzyme gemäß den Vereinbarungen der International Union of Biochemistry, gefolgt von einem kurzen Abschnitt über die Standardeinheiten für Enzyme. Diese Standardisierung soll es fortan ermöglichen, Aktivitäten verschiedener Enzyme oder ein und desselben Enzyms mit verschiedenen definierten Aktivitätseinheiten miteinander zu vergleichen. Im Kapitel über Grundlagen der Kinetik enzymatisch katalysierter Reaktionen werden die kinetischen Gesichtspunkte, für Ein- und Zweisubstratreaktionen, wie auch die Aspekte der Hemmung und Aktivierung von Enzymen ausführlich behandelt, mit einer Besprechung der Auswertung von Meßergebnissen anhand der gebräuchlichsten Verfahren. Besonders Sorgfalt wurde dem Abschnitt über die manometrischen Methoden zur Untersuchung des Gewebestoffwechsels geschenkt. Theorie und reichhaltige Praxis (Apparatives, Versuchsmaterial, Meßbedingungen und Methoden unter Berücksichtigung spezieller Enzymsysteme) verschmelzen hier zu einer wohlfundierten Abhandlung, die diesem bedeutsamen Verfahren voll Genüge leistet. Ein kurzes Kapitel behandelt dann die Anwendbarkeit des pH-Statens, nicht nur für enzym-kinetische, sondern auch für strukturelle Untersuchungen (z.B. SH-Titration) an Proteinen. Es folgt eine eingehende Besprechung der photometrischen Meßmethoden für Enzymsysteme, die Pyridinnucleotide enthalten, ergänzt durch eine umfangreiche, alphabetisch geordnete Literaturzusammenstellung von Originalarbeiten für die verschiedensten Testsysteme. Der weitaus größte Teil des Bandes, an die 700 Seiten, ist der Beschreibung der Enzyme, die der Klasse der Oxydoreductasen angehören, gewidmet, wobei auch weniger bekannte Enzyme, wie Steroid-Dehydrogenasen und -Hydroxylasen, behandelt werden. Die Beschreibung umfaßt Vorkommen, Darstellung und Isolierung, physikalisch chemische und

enzymatische Eigenschaften (Kinetik, Aktivatoren und Inhibitoren) und Bestimmungsmethoden der enzymatischen Aktivität, unter Zitierung von Originalarbeiten bis 1962. Bei Enzymen, die im Handel erhältlich sind, wurde auf eine Schilderung der präparativen Darstellung verzichtet. – Dieses Handbuch, dessen Konzept weit über den physiologisch-pathologischen Rahmen hinausgeht, darf als Ersatz für ein umfassendes Werk über Enzymologie, das in der deutschen Sprache leider immer noch fehlt, betrachtet werden und stellt für alle, die sich mit Enzymen beschäftigen, eine reichhaltige Informationsquelle dar. Die Enzyme der übrigen Hauptklassen (Transferasen, Hydrolasen, Lyasen, Isomerasen und Ligasen) werden in den Teilen B und C behandelt werden.

Egon E. Rickli

Advances in Clinical Chemistry, Vol. 7. Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 522 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 16.50. – Band 7 dieser Fortschrittsberichte umfaßt sechs Übersichtsreferate, die sich mit verschiedenartigen Aspekten der klinischen Chemie beschäftigen. Den Chemikern dürften vor allem die beiden Beiträge interessieren, in denen vorwiegend auf methodische und analytische Probleme eingegangen wird. Es sind dies die Beiträge von A. ZETNER (New Haven) über «Principles and application of atomic absorption spectroscopy» und von G. B. J. GLASS (New York) über «Fractionation of macromolecular compounds of human gastric juice by electrophoresis, chromatography and other physicochemical methods». Obgleich die ersterwähnte Methodik an sich längst bekannt ist (WOLLASTON 1802, FRAUNHOFER 1814!), hat sie – nicht zuletzt wegen ihres relativ großen apparativen Aufwandes – erst vor wenigen Jahren Eingang in die Biochemie und klinische Chemie gefunden. Heute wird die Absorptionsspektroskopie vor allem zur Bestimmung von Calcium, Magnesium, Zink und weiterer Metalle in biologischen Proben (Serum, Enzympräparate usw.) verwendet. Besonders zu schätzen ist an diesem Beitrag, daß für ein jedes der Metalle gesondert auf die Frage der Empfindlichkeit und Störanfälligkeit eingegangen wird. Auf diese Weise kann sich der Leser selber ein Urteil über die Vor- und Nachteile dieser Technik gegenüber den angestammten Verfahren (Flammenphotometrie, Komplexometrie) bilden. – Waren früher die Salzsäureproduktion und die Pepsinaktivität die einzigen Kriterien, die bei der Untersuchung des Magensaftes interessiert haben, so ist dies – nicht zuletzt dank der Pionierarbeit von GLASS – heute anders geworden. Die Anwendung der in der Proteinchemie üblichen Trennverfahren ermöglicht die Abtrennung oder Identifizierung einer ganzen Reihe weiterer Stoffe, wie Mucopolysaccharide und Glykoproteine. Das «Eiweißbild», das sich dabei ergibt, steht demjenigen des Bluteserums an Komplexität in keiner Weise nach. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß sich der schon seit langem postulierte «intrinsic factor» des Antiperniciosa-Prinzips in annähernd reiner Form hat darstellen und eiweißchemisch charakterisieren lassen (z.B. spezifisches Bindungsvermögen für Vitamin B₁₂). Auf diese Aspekte wird in einem separaten Beitrag des gleichen Autors eingegangen. – Die weiteren Kapitel dieses *Advances*-Bandes betreffen die Metaboliten des Tryptophanstoffwechsels (Aspects of disorders of the Kynurenine Pathway of tryptophan metabolism in man) von L. MUSAJO und C. A. BENASSI (Padua), die biochemischen Aspekte der Muskeldystrophie (The clinical biochemistry of the Muscular Dystrophies) von W. H. S. THOMSON (Glasgow) sowie eine kurze Übersicht über die Pathologie der Mucopolysaccharide (Mucopolysaccharides in disease) von J. S. BRIMACOMBE und M. STACEY (Birmingham). Alle Beiträge sind wie üblich illustriert und mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis versehen.

H. Aebi

Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. V: *General Polysaccharides*. Von R. L. WHISTLER. XVI + 463 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 16.50. – Mit dem vorliegenden fünften Band schließt die Serie über experimentelle Methoden der Chemie der Kohlehydrate. Er umfaßt, in ähnlicher Anordnung, wie dies in den früheren Bänden geschehen ist, eine Sammlung von 87 verschiedenen Verfahren, welche von 75 verschiedenen Autoren (darunter drei Schweizern) zusammengestellt wurden. Eingehend werden Isolierungsmethoden sowie Methoden zur Gewinnung von Polysacchariden verschiedenster Herkunft behandelt. Sie werden ergänzt durch Angaben über chemische und physikalische Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, spezifische Abbau-, Oxydations-, Reduktions-, Veresterungs- und Verätherungsmethoden. Die Darstellung zeichnet sich wie bei den früheren Bänden durch eine klare, bestimmte Auswahl optimaler Methoden aus. Die ganze Buchreihe ist für die experimentellen Untersuchungen von Mono-, Di- und Polysacchariden verschiedenster Art von außergewöhnlicher Bedeutung.

H. Zollinger

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Fortschritte der Arzneimittelforschung*, Band 8. Von E. JUCKER. 530 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1965. Gebunden Fr. 115.-.
- Die königliche Kunst*. Eine Geschichte der Alchemie. Von R. FEDERMANN. 416 Seiten. Verlag Paul Neff, Wien/Berlin/Stuttgart 1964. Gebunden DM 19,80.
- Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Von B. TRÉMILLON. 400 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1965. Gebunden 90 F.
- A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*. Von P. SYKES. Second Edition. XIV + 269 Seiten. Verlag Longmans, London 1965. Broschiert 24 s.
- The Application of Wave Mechanical Methods to the Study of Molecular Properties*. Von R. DAUDEL. Advances in Chemical Physics, Vol. VIII. X + 188 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 50 s.
- Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, Vol. VIII, Part 1: Phospholipids and Biomembranes. Von L. L. M. VAN DEENAN. Herausgegeben von R. T. HOLMAN. VI + 127 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 50 s.
- Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Von R. G. WYBOURNE. VIII + 236 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 80 s.
- The English We Use for Science*. Von R. A. CLOSE. XII + 212 Seiten. Verlag Longmans, London 1965. Broschiert 6 s 6 d.
- Absatzwirtschaftliche Probleme der Verpackung von Flüssigkeiten und Gasen*. Von W. SCHMIDT. Schriften zur Chemiewirtschaft, Band 3. XII + 121 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Steif geheftet DM 21,-.

- Die friedliche Anwendung von nuklearen Explosionen*. Von T. GINSBURG. Ein Bericht über das Forschungsprogramm Plowshare. Thieme-Taschenbücher, Band 21. XVI + 239 Seiten. Verlag Thieme, München 1965. Broschiert DM 14,80.
- Organic Syntheses*, Vol. 44. Herausgegeben von W. E. PARHAM. X + 131 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 38 s.
- Biochemistry of the Amino Acids*. Band 1 und 2. Von A. MEISTER. 2. Auflage. Academic Press, New York/London 1965. Band 1: XXVI + 711 Seiten. Gebunden 157 s. Band 2: XXIV + 605 Seiten. Gebunden 143 s. Preis der beiden Bände zusammen 271 s 6 d.
- Amperometric Titrations*. Von J. T. STOCK. Chemical Analysis, Vol. XX. Herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF. XIV + 730 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 189 s.
- Progress in Medicinal Chemistry*, Vol. 4. Herausgegeben von G. P. ELLIS und G. B. WEST. X + 221 Seiten. Butterworths, London 1965. Gebunden 67 s 6 d.
- Coulometric Analysis*. Von K. ABRESCH und I. CLAASSEN. Übersetzt von L. L. LEVESON. XII + 275 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1965. Gebunden 36 s.
- Conformational Analysis*. Von E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL und G. A. MORRISON. XIV + 524 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 113 s.
- Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry*. Von A. J. BAKER und T. CARINS. Spectroscopy in Education, Vol. 2. IV + 87 Seiten. Verlag Heyden & Son, London 1965. Ringheft 21 s.
- Chemistry and Biology Laboratories*. Design - Construction - Equipment. Von W. SCHRAMM. Zweite, überarbeitete und ergänzte Auflage. Übersetzt von J. M. LEYTHAM und M. JANSEN. X + 255 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasilschwarz R mikrodispers Granulat* ist ein neues, blumiges Schwarz zum Färben von Polyesterfasern und deren Mischungen mit Wolle und Cellulosefasern. Die neue Schwarzmarke kann nach dem Carrier- und dem HT-Verfahren appliziert werden. Terasilschwarz R mikrodispers Granulat zeichnet sich besonders durch eine vorzügliche Woll- und Cellulosefaserreserve aus. Materialbedingte Streifigkeit bei Polyester-Texturgarnen werden gut gedeckt.

Echtheiten und Eigenschaften: Sehr gute Lichtechtheit; sehr gute Naßechtheiten; gutes Aufbauvermögen.

Aufgrund der vorhergehend erwähnten Eigenschaften und Echtheiten ist Terasilschwarz R mikrodispers Granulat besonders zum Färben von Oberbekleidung aus Polyester/Wolle, Polyester/Cellulosefasern und Polyester-Texturgarnen geeignet.

® *Zerostat P* / ® *Zerofix P*. Zerostat P ist ein nichtionogenes Antistatikum, das durch Zerofix P waschecht auf Synthesefasern aus Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, Modacryl, Polypropylen usw. fixiert wird.

Besondere Vorteile der Zerostat-P-/Zerofix-P-Ausrüstungen: Hervorragende antistatische Wirksamkeit schon in geringen Anwendungsmengen. Gute Wasch- und Trockenreinigungsechtheit. Angenehme hydrophilisierende Eigenschaften. Verursacht keine Vergrauung in der Wäsche. Die permanente Fixierung von Zerostat P wird nach üblichem Trocknen und einfachem Lagern bei Raumtemperatur erzielt.

® Registrierte Marke.

® *Drimaren-Z- und ZF-Farbstoffe*

Nach eingehender Prüfung hat der «Internationale Verband für die Echtheitsmarke Felisol» eine Auswahl von Reaktivfarbstoffen für Cellulosefasern zum Felisol-Sortiment zugelassen.

Die internationale Echtheitsmarke Felisol, als Wort- und Bildmarke, kennzeichnet gefärbte und bedruckte Textilerzeugnisse mit

hoher Licht-, Wasch- und/oder Wetterechtheit. Mit dieser Marke ausgezeichnete Färbungen und Drucke wurden mit ausgewählten Farbstoffen, unter Beachtung exakter Anwendungsvorschriften, auf bestimmten Faserstoffen erstellt. Sorgfältige Farbstoffauswahl, genaue Regeln und Kontrollen bilden die Grundlagen des Felisol-Qualitätsbegriffes.

Die geeigneten Produkte aus der Drimaren-Z-Reihe wurden durch den zusätzlichen Buchstaben «F» gekennzeichnet und in einem Nachtrag zur Musterkarte Felisol 1964 illustriert.

Drimaren-Z- und ZF-Farbstoffe sind Reaktivfarbstoffe für die kontinuierliche Färberei und den Druck auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern.

Sie besitzen eine ausgezeichnete Klotzflotten- und Druckpastenstabilität sowie eine hervorragende Auswaschbarkeit. Ihre Färbungen und Drucke sind perfekt naß- und gut lichteht.

Die Drimaren-ZF-Farbstoffe im Felisol-Sortiment

	Bisherige Bezeichnung	Neue Bezeichnung
Drimarengelb	Z-RL	ZF-RL*
Drimarengelb	Z-RLN*	ZF-RLN*
Drimarenrot	Z-2 B*	ZF-2 B*
Drimarenviolett	Z-RL*	ZF-RL*
Drimarenmarineblau	Z-2 RL*	ZF-2 RL*
Drimarenmarineblau	Z-2 GL*	ZF-2 GL*
Drimarenbraun	Z-3 GL*	ZF-3 GL*
Drimarenbraun	Z-3 RL*	ZF-3 RL*
Drimarengrau	Z-GL*	ZF-GL*
Drimarenschwarz	Z-BL*	ZF-BL*

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

Dichtegradientenzentrifugierung synthetischer Hochpolymerer

Von HERBERT A. ENDE

Chemstrand Research Center, Inc., P.O. Box 731, Durham (North Carolina)

1. Einleitung

Seit Einführung der Ultrazentrifuge in den Jahren zwischen 1925 und 1927 durch THE SVEDBERG und Mitarbeiter¹ beschränkte sich deren Verwendung hauptsächlich auf die klassischen Sedimentationsgeschwindigkeits- und Sedimentationsgleichgewichtsmethoden. Die Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode hat den Vorteil geringer Versuchszeiten (1 bis 5 Stunden), erfordert aber für die Bestimmung des Molekulargewichtes die zusätzliche Bestimmung der Diffusionskonstanten in getrennter Apparatur. Die Bestimmung der Diffusionskonstanten bei Sedimentationsgleichgewichtsversuchen entfällt, aber die Versuchszeiten bei dieser Methode sind lang (bis zu drei Wochen). Dieser Nachteil wurde von VAN HOLDE und BALDWIN² in neuerer Zeit durch die Verwendung niedriger Flüssigkeitssäulen in der Zelle weitgehend behoben, wenn auch teilweise auf Kosten der Genauigkeit, so daß die Gleichgewichtsmethode wieder an Bedeutung gewinnt. Die Sedimentationsgeschwindigkeits- und Sedimentationsgleichgewichtsmethoden eigenen Vorteile sind vereint in der 1947 vorgeschlagenen «Archibald-Methode».³ Dieses Verfahren beruht darauf, daß bei Annäherung an das Sedimentationsgleichgewicht am Meniskus und am Boden in der Zelle immer Gleichgewichtsbedingungen herrschen, so daß die Messung von Konzentration und Konzentrationsgradienten in diesen Bereichen das Molekulargewicht liefert.

Im Jahre 1957 veröffentlichten MESELSON, STAHL und VINOGRAD⁴ eine Arbeit, in welcher sie eine neuartige Methode zur Untersuchung von natürlichen Hochpolymeren mit Hilfe der Ultrazentrifuge beschreiben. Bei dieser Methode wird innerhalb der Zentrifugierzelle mittels eines Lösungsmittels (Wasser) und eines Salzes (Cäsiumchlorid) ein Dichtegradient erzeugt, so daß die Salzlösung in Richtung des Radius in jedem Punkt der Zelle eine andere Dichte hat. Die Bedingungen werden so gewählt, daß sich das in der Salzlösung ge-

löste Polymere (Desoxyribonucleinsäure) in der Mitte der Zelle ansammelt und eine Bande bildet. Wie wir später sehen werden, kann man aus der Lage, der Konzentrationsverteilung, der Breite und der Form der Bande eine große Anzahl Informationen über die molekularen Parameter des gelösten Polymeren erhalten. Später haben BRESLER, PYRKOV und FRENKEL⁵ und unabhängig BUCHDAHL, ENDE und PEEBLES⁶ die Dichtegradientenmethode auch auf synthetische Polymere mit Erfolg angewandt. Wir wollen uns in diesem Artikel hauptsächlich mit der Anwendung der Dichtegradientenmethode auf synthetische Hochpolymere beschäftigen. Die Nützlichkeit der Methode für die Untersuchung von Biopolymeren ist in einigen Übersichtsartikeln ausführlich beschrieben⁷⁻⁹.

2. Qualitative Gesichtspunkte

Ein Dichtegradient läßt sich in einfachster Weise herstellen, indem man eine Anzahl von z.B. Salzlösungen unterschiedlicher Dichte in einem Standzylinder mit abnehmender Dichte übereinander aufschichtet. Es resultiert ein stufenartiger Dichtegradient, der sich durch Diffusion des niedrigmolekularen Salzes in die verdünnteren Schichten zu einem kontinuierlichen Gradienten ausglättet. Der Zylinder mit der Salzlösung ist die einfachste Form eines sogenannten Dichtegradientenrohres¹⁰. Die Schwerkraft sorgt für eine gewisse Stabilität des Gradienten; er wird aber mit zunehmender Zeit immer flacher, um schließlich nach relativ langer Zeit (t_{∞}) ganz zu verschwinden (Abb. 1). Bringt man einen Festkörper, dessen Dichte ρ_f zwischen ρ_0 und ρ_n liegt, von oben in den Zylinder ein, so wird dieser in Richtung des Bereiches eigener Dichte sedimentieren; hätte man die Möglichkeit, den Körper von unten her in den Zylinder einzuführen, so würde dieser in Richtung des Bereiches

¹ THE SVEDBERG und K.O. PEDERSEN, *The Ultracentrifuge*, Reprint of Oxford at the Clarendon Press, 1940, by Johnson Reprint Corp., New York.

² K.E. VAN HOLDE und R.L. BALDWIN, *J. Physic. Chem.* 62 (1958) 734.

³ W.J. ARCHIBALD, *J. Physic. Coll. Chem.* 51 (1947) 1204.

⁴ M. MESELSON, F.W. STAHL und J. VINOGRAD, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 43 (1957) 581.

⁵ S.E. BRESLER, L.M. PYRKOV und S.Y. FRENKEL, *Vysokomol. Soed.* 2 (1960) 216.

⁶ R. BUCHDAHL, H.A. ENDE und L.H. PEEBLES, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 1468.

⁷ C. DE DUVE, J. BERTHET und H. BEAUFY, *Progr. Biophys. Biophys. Chem.* 9 (1959) 325.

⁸ J. VINOGRAD, in *Methods in Enzymology*, Band VI, S.P. COLOWICK und N.O. KAPLAN, Herausgeber, Academic Press, New York.

⁹ J. VINOGRAD und E. HEARST, *Fortschr. chem. org. Naturstoffe* 20 (1962) 372.

¹⁰ G. OSTER und M. YAMAMOTO, *Chem. Rev.* 63 (1963) 257.

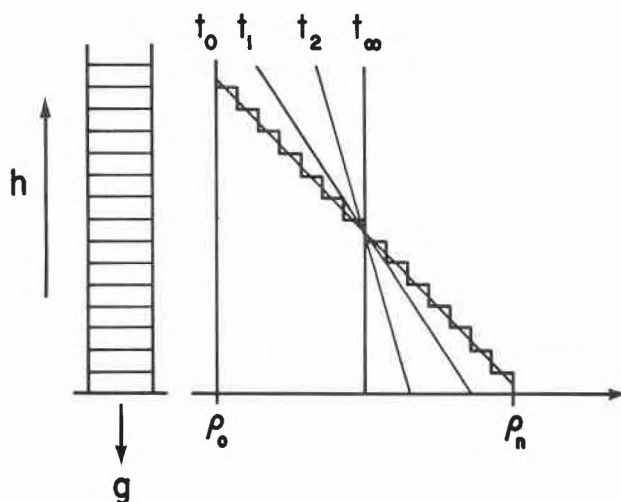


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dichte in Abhängigkeit von Höhe h und Zeit t im Dichtegradientenrohr

eigener Dichte flotieren. Die Kraft K , die den Körper mit der Masse m in seine Gleichgewichtslage zwingt, ist gleich dem Produkt aus Masse und Erdbeschleunigung, vermindert um den Auftrieb, also

$$K = g m (1 - v_{sp} \varrho_h), \quad (1)$$

worin v_{sp} = spezifisches Volumen des Festkörpers, ϱ_h = Dichte der Lösung an der Stelle h . Für $\varrho_h < \varrho_f$ ist K positiv, für $\varrho_h > \varrho_f$ wird K negativ. Wenn $\varrho_h = \varrho_f = 1/v_{sp}$, dann ist $K = 0$, d.h. der Festkörper schwebt im Gleichgewicht. Das Dichtegradientenrohr kann zur Bestimmung von Dichten, zur Auftrennung von heterogenen Mischungen, zur Verfolgung von Reaktionen usw. verwendet werden.

Werden die zu untersuchenden Teilchen immer kleiner, dann reicht die Erdbeschleunigung wegen der ansteigenden Rückdiffusion nicht mehr aus, diese in ihre Gleichgewichtslage zu zwingen. Im molekularen Bereich, d.h. bei gelösten Polymeren, ist es daher notwendig, sehr hohe Beschleunigungskräfte anzuwenden, um die Polymermoleküle in ihrer Gleichgewichtsposition anzusammeln. Hohe Beschleunigungskräfte können mit Hilfe von Zentrifugen realisiert werden, und es ist mit den heutigen Ultrazentrifugen möglich, Zentrifugalbeschleunigungen bis zu 400 000 g zu erzeugen. Die Verhältnisse in der (sektorförmigen) Zentrifugierzelle sind denen im Dichtegradientenrohr ähnlich. Sie werden noch dadurch vereinfacht, daß man von einer homogenen Lösung ausgehen kann, da bei den hohen Zentrifugalkräften schon das niedrigmolekulare «Additiv», d.h. das schwerere Salz, die Tendenz hat, in Richtung des Zellbodens zu sedimentieren. Ein «Aus sedimentieren» wird verhindert durch die wegen des niedrigen Molekulargewichtes sofort einsetzende starke Rückdiffusion. Bei konstanter Geschwindigkeit bildet sich daher ein Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion, so daß sich für die Dauer des Versuches ein konstanter Dichtegradient «automatisch» einstellt. Man kann zei-

gen, daß die Dichte des Lösungsmittel-Additiv-Gemisches in der Nähe der Zellmitte gleich der Dichte der Ausgangslösung vor der Zentrifugation ist. Hat man in der Ausgangslösung noch Polymeres gelöst, dessen Dichte in Lösung ϱ_2^s (= scheinbare Dichte des Polymeren) gleich der Dichte dieser Lösung ist, so wird das Polymere unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft vom Boden her in Richtung der Zellmitte flotieren, während es vom Meniskus in diese Richtung sedimentiert. ϱ_2^s ist die sogenannte Auftriebsdichte des Polymeren, die sich – wie wir später sehen werden – meist stark von der mittels statischer Methoden (Pyknometer, Differentialwaage) gemessenen Dichte unterscheidet.

Die Gleichgewichtslage in der Zelle ist, wie im Dichtegradientenrohr, die Stelle an der $(1 - v_2^s \varrho) = 0$ ist ($v_2^s = 1/\varrho_2^s$, ϱ = Dichte der Lösung). Es ist leicht einzusehen, daß sich nicht das gesamte in der Lösung vorhandene Polymere an genau dieser Stelle ansammelt, sondern daß es sich um diese Stelle herum mehr oder weniger symmetrisch verteilt. Das erklärt sich durch die Brownsche Bewegung der Polymermoleküle, die um so größer ist, je niedriger das Molekulargewicht des Polymeren ist. Wie später gezeigt wird, ist für monodisperse Polymere die Konzentrationsverteilung in der Zelle gaußisch, und die Standardabweichung (halbe Breite der Kurve an den Wendepunkten) ist der Quadratwurzel des Molekulargewichtes umgekehrt proportional.

Die heutzutage verwendeten quantitativen Ultrazentrifugen sind zur Beobachtung der Konzentrationsverteilung sowohl mit Interferenz als auch mit Philpot-Svensson-Optik (Schlierenoptik) ausgerüstet. Erstere ergibt ein $n-r$ -, letztere ein $dn/dr-r$ -Diagramm (n = Brechungsindex; r = Abstand von der Rotationsachse). Diagramme aus Dichtegradientenversuchen mit monodispersen Polymeren sind schematisch in Abb. 2a (Schlierenoptik) und 2b (Interferenzoptik) dargestellt. Für Schlierenoptik genügt oft eine Einfachsektorzelle, für Interferenzoptik verwendet man eine spezielle Doppelsektorzelle¹¹. Verwendet man die Doppelsektorzelle auch bei Schlierenoptik, was manchmal von Vorteil ist, so erhält man noch die Basislinie (in Abb. 2a gestrichelt eingezeichnet).

Ein wesentlicher Vorteil der Dichtegradientenmethode, gegenüber den klassischen Verfahren und auch der Archibald-Methode, ist die Tatsache, daß sich das gesamte ursprünglich über die ganze Zelle verteilte Polymere in einem begrenzten Bereich und in der Umgebung der Zellmitte ansammelt. Das vereinfacht einerseits die mathematische Auswertung der Konzentrationsverteilung, da diese Konzentration in Richtung Meniskus und Zellboden dem Wert Null zustrebt. Überdies konzentriert sich das vorher über die ganze Zelle verteilte Polymere in einem engen Bereich in der Zellmitte, wodurch auch kleinste Mengen an Polymerem der Beobachtung bequem zugänglich sind. Konzentrationsbereiche, die vor-

¹¹ H. A. ENDE, *Makromol. Chem.* 78 (1964) 140.

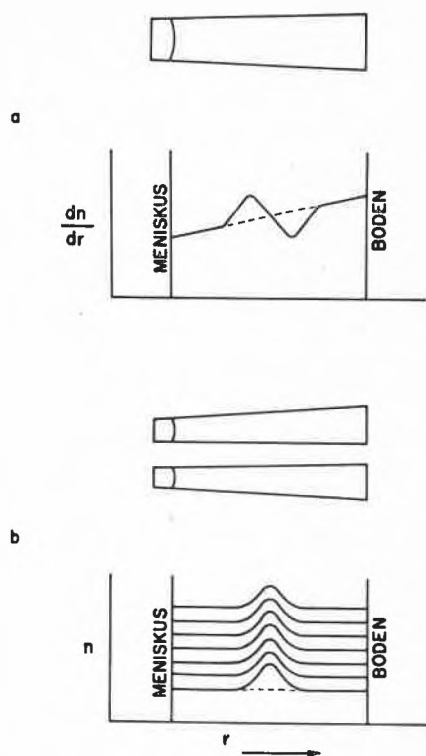


Abb. 2. Schematische Darstellung der Diagramme aus Dichtegradientenversuchen. a: Schlierendiagramm bei Verwendung von Philpot-Svensson-Optik. Diagramm mit Basislinie (gestrichelt eingezeichnet) erhält man bei Verwendung einer Doppelsektorzelle. b: Interferenzdiagramm bei Verwendung von Interferenzoptik

her mit den üblichen Methoden nur schwer oder überhaupt nicht faßbar waren, werden somit der Untersuchung zugänglich. Das gilt im besonderen auch für kleine Beimengungen von artverschiedenen Polymeren (z.B. Mikrogele) zur Hauptmasse des Polymeren.

Der Effekt der Konzentrationsanreicherung ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt den Verlauf eines Dichtegradientenversuches¹² bei vier verschiedenen Zeiten, mit Schlierenoptik (obere Kurven) und mit Inter-

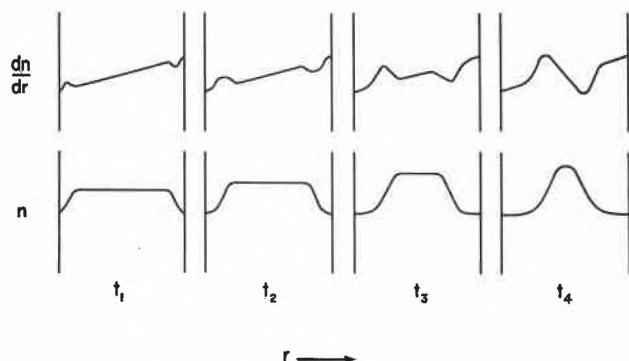


Abb. 3. Schematische Darstellung des Verlaufs eines Dichtegradientenversuchs in Abhängigkeit von der Zeit t . Obere Kurven zeigen Diagramme bei Verwendung von Philpot-Svensson-Optik. Die unteren Kurven sind (vereinfachte) Interferenzdiagramme des gleichen Versuchs

¹² R. BUCHDAHL, H. A. ENDE und L. H. PEEBLES, *J. Polymer Sci. C1* (1963) 143.

ferenzoptik (untere Kurven). Wir nehmen an, daß sich der Dichtegradient bei t_1 schon vollständig ausgebildet hat, ab t_1 also für die Dauer des Versuches konstant bleibt. Betrachten wir ein einzelnes Molekül in der Nähe des Meniskus, so wird seine Sedimentationsgeschwindigkeit immer geringer, je mehr es sich der Zellmitte nähert. Natürlich beginnen alle Moleküle im Bereich zwischen Zellmitte und Meniskus gleichzeitig zu sedimentieren, so daß jedes Molekül (Monodispersität vorausgesetzt) den Bereich der Bande in annähernd gleicher Zeitspanne erreicht. Die gleiche Interpretation gilt auch für die flotierenden Moleküle. Die den Sedimentationsgeschwindigkeitsversuchen analogen Grenzlinienkurven gehen bei Erreichen des Gleichgewichtes (t_4) in eine Bande über. Während der Annäherung an das Gleichgewicht erhöht sich die Konzentration des Polymeren in jedem Punkt innerhalb des Bereiches zwischen der sedimentierenden und flotierenden Grenzlinienkurve um den gleichen Betrag. Den Effekt des Konzentrationsanstieges mit der Versuchsdauer (t_1, t_2, t_3) ersieht man aus der Zunahme der Fläche unter der Grenzlinienkurve und dem Erhöhen des Plateauniveaus im Schlieren- und Interferenzdiagramm. Wenn die Polymerkonzentration sehr klein ist, sind wegen der Auflösungsgrenze der Optik die Grenzlinienkurven oft bis kurz vor Erreichung des Gleichgewichtes nicht sichtbar; in extremen Fällen macht sich das Vorhandensein von Polymerem nur durch das plötzliche Auftreten der Gleichgewichtsbande bemerkbar. Der Effekt der Konzentrationserhöhung ist um so größer, je höher das Molekulargewicht des Polymeren und die Umdrehungsgeschwindigkeit sind und je steiler der Dichtegradient ist.

Natürliche und synthetische Polymere kommen in verschiedenen Formen vor. *Monodisperse Homo-Polymere* (z.B. einige Proteine, Schwarz-Polymere [nahezu monodispers]) sind einheitlich in bezug auf Molekulargewicht und Zusammensetzung. Unter Zusammensetzung wollen wir den chemischen, strukturellen (Taktizität) und konformationellen (z.B. Helix, Knäuel) Aufbau des Polymeren verstehen. Verbreiteter sind die *polydispersen Homopolymere*, also Polymere mit einer merklichen Molekulargewichtsverteilung. Spezielle Fälle dieser Art Polymere sind die *pauci-monodispersen* und die *pauci-polydispersen Homopolymeren*. Diese Polymeren bestehen aus Mischungen von monodispersen oder polydispersen Homopolymeren. Natürlich findet man auch Mischungen von monodispersen mit polydispersen Homopolymeren (z.B. bei Proteinen). Kopolymere können sowohl im Molekulargewicht als auch in der Zusammensetzung monodispers oder polydispers sein. Man spricht von *monodispersen Kopolymeren mit einheitlicher Zusammensetzung* und solchen mit *diskontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung*, also von Kopolymeren, die einheitlich im Molekulargewicht sind und entweder einheitlich oder uneinheitlich in der Zusammensetzung sein können. Entsprechendes gilt für die *polydispersen Kopolymere*.

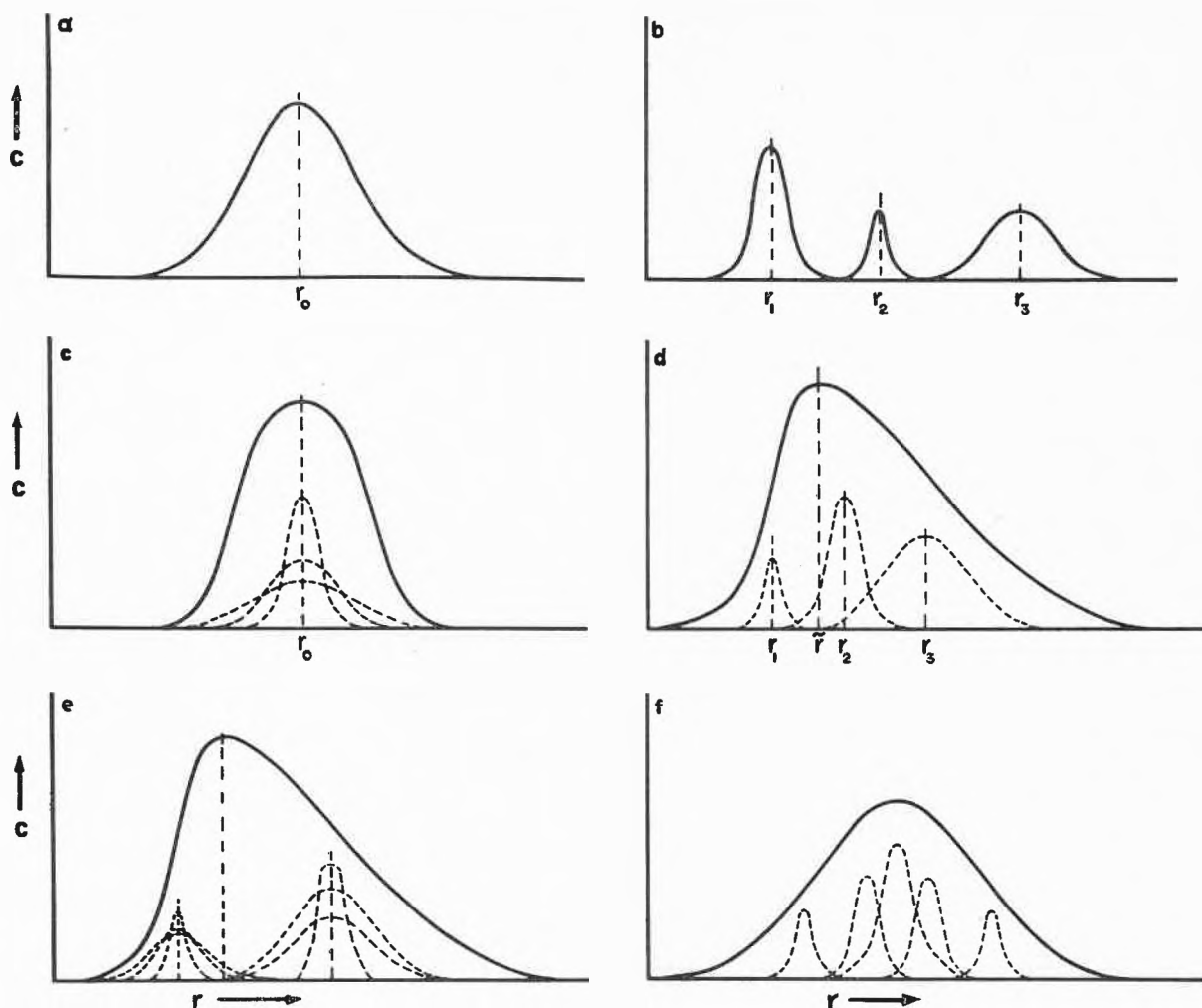


Abb. 4. Konzentrationsverteilung von Polymeren im Dichtegradienten. a: monodispers; b: pauci-disperse Zusammensetzungsverteilung; c: polydispers; d: monodispers mit kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung; e: polydispers mit kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung; f: Kopolymeres mit Gaußscher Zusammensetzungsverteilung

Es ist leicht, schon jetzt einige qualitative Aussagen über die Gestalt der Konzentrationsverteilungskurven im Dichtegradienten für einige typische Polymerarten zu machen. Abb. 4 zeigt schematisch für einige typische Polymere die Konzentrationsverteilung, wie man sie mittels Interferenzoptik beobachtet. Wie bereits erwähnt, ist die Konzentrationsverteilung eines monodispersen Homopolymeren gaußisch (Abb. 4a). Bei polydispersen Homopolymeren setzt sich die Konzentrationsverteilung aus der Überlagerung vieler solcher Gaußschen Kurven zusammen. Jede dieser Gaußschen Kurven hat ihr Konzentrationsmaximum an der gleichen Stelle r_0 , da die Dichte jeder Fraktion (wenigstens von einem bestimmten Molekulargewicht an) gleich ist. Die Summe der einzelnen Gauß-Kurven ergibt eine symmetrische Kurve, die keine Gauß-Kurve mehr ist (Abb. 4c). Bei Mischungen von Polymeren, deren Dichten sich voneinander unterscheiden (z. B. taktische Polymere, Kopolymere, die sich diskret in ihrer Zusammensetzung unterscheiden usw.), erhält man mehrere Kurven nebeneinander in Positionen r_1, r_2, r_3 usw., deren Maxima um so

weiter voneinander entfernt sind, je mehr sich die Dichten voneinander unterscheiden (Abb. 4b; einfachheitshalber wurde angenommen, daß es sich um Mischungen von monodispersen Polymeren ohne Zusammensetzungsverteilung handelt). Monodisperse Kopolymere mit kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung setzen sich aus einer Vielzahl von Gauß-Kurven zusammen, deren Maxima sich an den Positionen $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ befinden, die der Verteilungsfunktion der Zusammensetzung entsprechen (Abb. 4d). Ähnlich sind die Verhältnisse bei polydispersen Kopolymeren mit kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung (Abb. 4e). Kopolymere mit unsymmetrischer Zusammensetzungsverteilung ergeben unsymmetrische Konzentrationsverteilung. Wie BALDWIN¹³ zeigte, erhält man eine Gaußsche Konzentrationsverteilung, wenn die Zusammensetzungsverteilung gaußisch ist (Abb. 4f). Diese Beispiele mögen genügen, um zu demonstrieren, daß schon die Art der Konzentrationsverteilung im Dichtegradienten wertvolle qualitative

¹³ R. L. BALDWIN, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 45 (1959) 939.

Informationen über das untersuchte Polymere liefert. Die in diesem Artikel gezeigten Diagramme sind Schlierendiagramme, die mit Philpot-Svensson-Optik aufgenommen wurden, und stellen den Brechungsindexgradienten dn/dr dar, der dem Konzentrationsgradienten dc/dr proportional ist. Die in Abb. 4 dargestellten Diagramme mit kontinuierlichem Kurvenzug zeigen im Schlierendiagramm ein Maximum und ein Minimum; das Maximum des $c-r$ -Diagrammes verläuft im $dc/dr-r$ -Diagramm durch den Nullpunkt.

3. Quantitative Beziehungen

Es würde über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen, wollte man ausführlich auf die Theorie der Dichtegradientenzentrifugierung eingehen. In diesem Abschnitt sind daher nur quantitative Beziehungen angegeben, die das Ergebnis theoretischer Überlegungen sind. Die detaillierten Ableitungen dieser Beziehungen sind in der zitierten Originalliteratur zu finden.

a) Der Dichtegradient

Der sich in der Zelle bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit einstellende Dichtegradient resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Rückdiffusion des «Additiven» (Komponente 1) im Lösungsmittel (Komponente 0). Als Additiv eignen sich für wasserlösliche Polymere schwere Salze, wie z. B. Cäsiumchlorid, Lithiumbromid usw., für wasserunlösliche Polymere schwere organische Lösungsmittel, wie z. B. Bromoform. Die Konzentrationsverteilung des Additiven in der Zelle läßt sich unter der Annahme, daß es sich bei der Mischung aus Komponenten 0 und 1 um eine sogenannte perfekte Lösung handelt, nach Gl. (2) berechnen^{14, 15}:

$$\Phi_1/\Phi_0 = \alpha e^{\beta r^2} \quad (2)$$

mit

$$\alpha = \frac{\exp [\beta (b^2 - a^2) \Phi_1^0] - 1}{\exp [\beta b^2 \Phi_1^0] - \exp [\beta a^2 \Phi_1^0]} \quad (3)$$

und

$$\beta = \omega^2 (M_1/\varrho_1) (\varrho_1 - \varrho_0)/2RT. \quad (4)$$

Φ_1 und Φ_0 sind die Volumenbrüche des Additivs und des Lösungsmittels im Abstand r vom Rotationszentrum. Die Konstante α gilt für sektorförmige Zellen. Ferner sind

a = Abstand des Meniskus vom Rotationszentrum

b = Abstand des Zellbodens vom Rotationszentrum

Φ_0^0 = Volumenbruch des Lösungsmittels vor der Zentrifugierung

Φ_1^0 = Volumenbruch des Additivs vor der Zentrifugierung

ω = Winkelgeschwindigkeit des Rotors

M_1 = Molekulargewicht des Additivs

ϱ_1 = Dichte des Additivs

ϱ_0 = Dichte des Lösungsmittels

R = Gaskonstante

T = Absolute Temperatur

Ersetzt man Φ_0 durch Φ_1 über die Beziehung $\Phi_0 + \Phi_1 = 1$, so erhält man durch Differentiation von Gl. (2)

$$d\Phi_1/dr = 2\beta r \Phi_0 \Phi_1 \quad (5)$$

und

$$d\varrho/dr = 2\beta r \Phi_0 \Phi_1 (\varrho_1 - \varrho_0), \quad (6)$$

da

$$\varrho = \Phi_0 \varrho_0 + \Phi_1 \varrho_1 \quad (7)$$

und

$$d\varrho/d\Phi_1 = \varrho_1 - \varrho_0. \quad (8)$$

Wegen der eingangs gemachten Annahme (perfekte Lösung) gestatten Gleichungen (2) und (6) nur eine ungefähre Abschätzung von Dichte und Dichtegradient. Für genauere Bestimmungen von Dichte und Dichtegradienten ist die Kenntnis der gesamten Thermodynamik der Mischung erforderlich, d. h. die Aktivitätskoeffizienten, Kompressibilität usw. müssen bekannt sein^{16, 17}. WALES¹⁸ verwendet inerte Markierungssubstanzen von bekannter Dichte (z. B. Wasser, D₂O, Anilin-Hydrochlorid) zur Eichung der absoluten Dichteverteilung in der Zelle.

b) Monodisperse Polymere

MESELSON, STAHL und VINOGRAD⁴ zeigten, daß die Konzentrationsverteilung monodisperser Polymere im Dichtegradienten gaußisch ist:

$$\Phi_2(x) = \Phi_2^0 (\lambda M_2/\pi)^{1/2} e^{-\lambda M_2 x^2}. \quad (9)$$

Φ_2^0 ist das Produkt von Polymerenkonzentration vor Zentrifugierung und Zellvolumen.

$$x = r - r_0 \quad (10)$$

und

$$\lambda = (\omega^2 r_0/2RT) (d\varrho/dr)_{r=r_0} v_2^s. \quad (11)$$

Abb. 5a stellt den Konzentrationsverlauf nach Gl. (9) dar; in Abb. 5b ist $d\Phi(x)/dx$ gegen x aufgetragen, d. h.

$$\Phi'(x) = -2\lambda M_2 x \Phi_2^0 (\lambda M_2/\pi)^{1/2} e^{-\lambda M_2 x^2}. \quad (12)$$

Setzt man die zweite Ableitung von Gl. (9) gleich Null, so findet man die schon von MESELSON, STAHL und VINOGRAD⁴ aufgestellte Gleichung für die Bestimmung von M_2 monodisperser Polymere:

$$M_2 = 1/2\lambda\sigma^2 (\sigma = \text{Standardabweichung}). \quad (13)$$

An dieser Stelle ist es angebracht, das sogenannte scheinbare partielle spezifische Volumen $\bar{v}_2^s$ näher zu er-

¹⁴ S. Y. FRENKEL, J. MARCHAL, M. JACOB und L. PYRKOV, *J. Chim. Physique* 59 (1962) 332.

¹⁵ J. J. HERMANS und H. A. ENDE, *J. Polymer Sci. C1* (1963) 161.

¹⁶ R. TRAUTMAN, *Arch. Biochem. Biophys.* 87 (1960) 289.

¹⁷ J. B. IFFT, D. H. VOET und J. VINOGRAD, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 1138.

¹⁸ M. WALES, *J. Appl. Polymer Sci.* 7 (1963) 203.

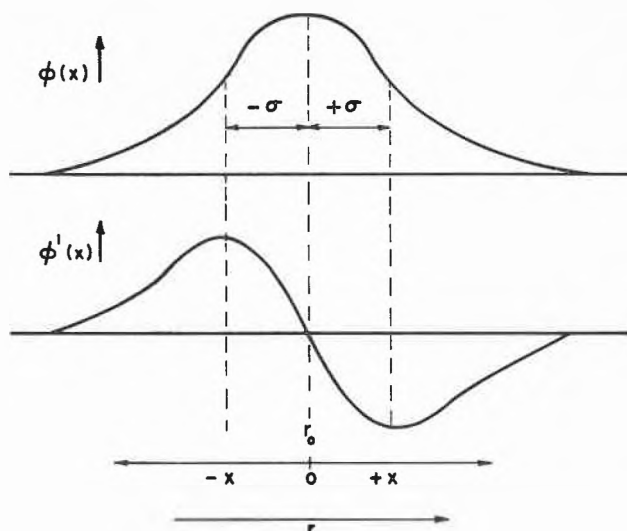


Abb. 5. Konzentrationsverteilung $\Phi(x)$ und Konzentrationsgradientenverteilung $\Phi'(x)$. Die Wendepunkte in $\Phi(x)$ bilden Maximum und Minimum im Schlierendiagramm. Die Standardabweichung σ ist ein Maß für das Molekulargewicht monodisperser Polymerer. Bei polydispersen Homopolymeren ist σ ein Maß für den Durchschnittswert $\langle M \rangle_{\sigma}^0$ [siehe Gl. (32)]. Unter Annahme einer Schulz-Verteilung ist dieser Durchschnittswert gleich dem z-Mittel $\bar{M}_z$.

klären. Es ist gleich dem reziproken Wert der «Auftriebsdichte» ρ_b des Polymeren. Diese unterscheidet sich meist erheblich von der durch statische Methoden (Pykometer, Differentialwaage) gemessenen Polymerendichte in Lösung. Der Unterschied erklärt sich durch die bevorzugte Adsorption einer der beiden Mischungskomponenten an das Polymere. Man denke sich den Lösungsvorgang des Polymeren in zwei Stufen: Fügt man Polymeres zu einem bestimmten Volumen des Lösungsmittel-Additiv-Gemisches, so wird sich das Gesamtvolumen der Lösung um einen Betrag ändern, der von der Menge und der Dichte des Polymeren abhängt. Im zweiten Schritt erfolgt die präferentielle Adsorption einer der beiden Mischungskomponenten unter nur geringfügiger Volumenveränderung der Lösung. Bei den statischen Methoden wird die Polymerendichte aus den Dichten von Gesamtlösung und Lösungsmittel-Additiv-Gemisch bestimmt. Die Dichte der Gesamtlösung ist (praktisch) vom Grad der präferentiellen Adsorption unabhängig. Die Auftriebsdichte des Polymeren dagegen hängt direkt vom Grad der präferentiellen Adsorption ab, da sie die mittlere Dichte von Polymerem und adsorbierten Komponenten darstellt. Quantitativ läßt sich die Beziehung zwischen Auftriebsdichte und präferentieller Adsorption durch Gl. (14) beschreiben^{4, 15}:

$$1/\rho_b = \bar{v}_2^s = \bar{v}_2[1 + (\gamma_2/\rho^0)(1 - \bar{v}_1\rho^0)]. \quad (14)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\bar{v}_2} \frac{M_1}{M_2} \frac{(\partial\mu_2/\partial\Phi_1)^0}{(\partial\mu_1/\partial\Phi_1)^0}. \quad (15)$$

γ_2 ist der sogenannte Lösungsparameter und ist ein Maß für die Menge der am Polymeren adsorbierten Komponenten 0 und 1. Ferner sind:

- $\bar{v}_2$ = partielles spezifisches Volumen des Polymeren
- $\bar{v}_1$ = partielles spezifisches Volumen der Komponente 1
- ρ^0 = Dichte des Lösungsmittel-Additiv-Gemisches
- μ_1 = chemisches Potential der Komponente 1
- μ_2 = chemisches Potential des Polymeren
- ⁰ bedeutet: extrapoliert nach Polymerisationskonzentration Null

Der ungefähre Wert für $1/\rho_b$ kann durch Dichtegradientenversuche, $\bar{v}_2$ durch eine statische Dichtemethode bestimmt werden. Die Kombination der beiden Methoden macht daher die Bestimmung von γ_2 möglich. Nach JACOB, DYANTIS und BENOIT¹⁹ kann γ_2 auch in sehr eleganter Weise durch Sedimentationsgeschwindigkeitsversuche bestimmt werden.

Da λ das scheinbare spezifische Volumen $\bar{v}_2^s$ enthält, mißt σ das Volumen $\bar{v}_2^s M_2$ des solvatisierten Polymeren. Gl. (13) liefert daher das Molekulargewicht des unsolvatisierten Polymeren, wenn λ bekannt ist²⁰. Für praktische Zwecke muß σ nach unendlicher Verdünnung extrapoliert werden (siehe auch Abschnitt 3c).

c) Polydisperse Homopolymere

Bei der Zentrifugierung von polydispersen Homopolymeren im Dichtegradienten werden eine Unzahl von Fraktionen eine Unzahl von Banden formen, wobei die Konzentrationsverteilung jeder einzelnen Bande durch Gl. (13) bestimmt ist. Da man die Dichte der Homopolymeren von einem relativ niedrigen Molekulargewicht an als konstant betrachten kann, befindet sich die maximale Konzentration jeder Bande an identischer Position im Dichtegradienten. Durch Überlagerung einer Unzahl dieser Banden mit Molekulargewicht $M + dM$ und der Anfangskonzentration $f(M)dM$ resultiert eine symmetrische, aber nicht mehr gaußsche Bande (Abb. 6). Der Konzentrationsverlauf der Bande für polydisperse Homopolymere läßt sich aus Gl. (9) leicht ableiten, indem man Φ_2 durch den Anteil jeder einzelnen Fraktion $f(M)dM$ ersetzt und in den Grenzen $M = 0$ und $M = \infty$ integriert.

$$\Phi(x) = (\lambda/\pi)^{1/2} \int_0^\infty f(M) M^{1/2} e^{-\lambda M x^2} dM. \quad (16)$$

Aus Abb. 6 ist schon qualitativ ersichtlich, daß die Molekulargewichtsverteilung die Gestalt der Gesamtkurve bestimmt. Hat das Polymere z.B. einen großen Anteil an niedrigmolekularen Fraktionen, so hat die Kurve eine breite Basis. Quantitativ geht der Einfluß der Molekulargewichtsverteilung aus Gl. (16) hervor, und prinzipiell sollte es möglich sein, $f(M)$ aus $\Phi(x)$ durch Laplace-Transformation dieser Gleichung zu bestimmen.

¹⁹ M. JACOB, J. DAYANTIS und H. BENOIT, *J. Chim. Physique* 62 (1965) 73.

²⁰ J. J. HERMANS und H. A. ENDE, *Density Gradient Centrifugation, in Newer Methods of Polymer Characterization*, Editor: BACON KE; Interscience Publishers, New York 1964, S. 525.

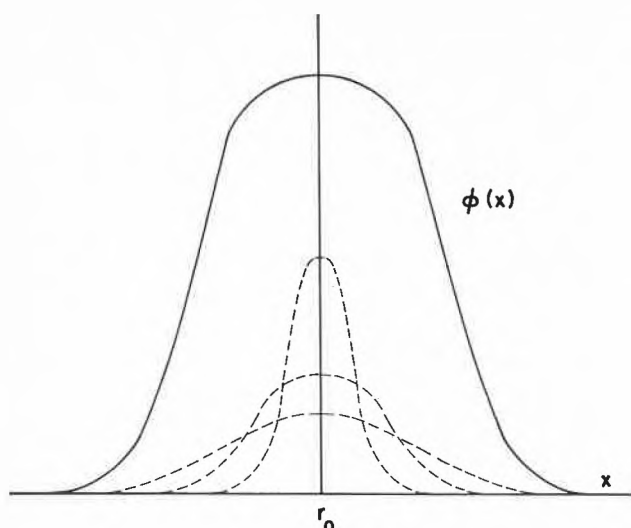


Abb. 6. Konzentrationsverteilung $\Phi(x)$ polydisperser Homopolymerer im Dichtegradienten. Sie setzt sich aus der Überlagerung von Gauß-Kurven der einzelnen Fraktionen zusammen. Das Maximum aller Gauß-Kurven liegt bei r_0 .

Erfahrungsgemäß muß dazu $\Phi(x)$ in allen Punkten der Kurve, besonders an deren Basis, äußerst genau bekannt sein, was jedoch kaum realisierbar ist. Man kann aber Beziehungen aufstellen, die es gestatten, aus Momenten der Konzentrations- oder Konzentrationsgradientenverteilung Momente der Molekulargewichtsverteilung und damit verschiedene Molekulargewichtsdurchschnittswerte zu bestimmen^{4, 15}:

$$A_s = \int_0^\infty f(M) M^s dM. \quad (17)$$

$$\langle M \rangle_s = \frac{A_s}{A_{s-1}}, \quad (18)$$

z. B.

$$\langle M \rangle_0 = M_n = \frac{\int_0^\infty f(M) dM}{\int_0^\infty \frac{f(M)}{M} dM}. \quad (19)$$

$$\langle M \rangle_1 = \bar{M}_w = \frac{\int_0^\infty f(M) M dM}{\int_0^\infty f(M) dM}. \quad (20)$$

$$\langle M \rangle_{3/2} = \frac{\int_0^\infty f(M) M^{3/2} dM}{\int_0^\infty f(M) M^{1/2} dM}. \quad (21)$$

Für Schlierenoptik erhält man aus verschiedenen Momenten von $\Phi'(x)$ z. B.

$$A_{-1} = -(2\lambda/3) \int_{-\infty}^\infty \Phi'(x) x^3 dx. \quad (22)$$

$$A_0 = - \int_{-\infty}^\infty \Phi'(x) x dx. \quad (23)$$

$$A_1 = -(1/2\lambda) \int_{-\infty}^\infty \Phi'(x) \frac{dx}{x}. \quad (24)$$

$$A_{1/2} = -\lambda \int_0^\infty \Phi'(x) x^2 dx. \quad (25)$$

$$A_{1/2} = - \int_0^\infty \Phi'(x) dx. \quad (26)$$

$$A_{3/2} = -(1/2\lambda) \left[\frac{\Phi'(x)}{x} \right]_{x=0}. \quad (27)$$

Zur Elimination der Konstanten λ ist es zweckmäßig, die Breite der Molekulargewichtsverteilung durch die Quotienten zweier Molekulargewichtsdurchschnittswerte auszudrücken, z. B. $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, $\langle M \rangle_{3/2}/\bar{M}_w$, $\bar{M}_w/\langle M \rangle_{1/2}$ usw. $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ wird wohl am häufigsten als Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung verwendet, da $\bar{M}_w$ und $\bar{M}_n$ durch klassische Methoden (z. B. Lichtstreuung für $\bar{M}_w$, Osmose für $\bar{M}_n$) bestimmbar sind. Quotienten mit ungewohnten Durchschnittswerten können in $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ umgerechnet werden, wenn man für $f(M)$ in Gleichungen (19), (20) und (21) einen für das Polymere geeigneten Verteilungstyp annimmt. Für viele Polymere scheint z. B. die Schulz-Verteilung²¹ brauchbar zu sein:

$$f(M) = a M^k e^{-KM}, \quad (28)$$

wobei a , k und K für eine gegebene Molekulargewichtsverteilung Konstanten sind. Unter diesen Bedingungen erhält man z. B.

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \frac{1}{3 - (2\langle M \rangle_{3/2}/\bar{M}_w)}. \quad (29)$$

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \frac{1}{2(\langle M \rangle_{1/2}/\bar{M}_w - 1)}. \quad (30)$$

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \frac{1 + (\langle M \rangle_{1/2}/\langle M \rangle_{3/2})}{3(\langle M \rangle_{1/2}/\langle M \rangle_{3/2}) - 1}. \quad (31)$$

Vorläufige Versuche $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ durch Dichtegradientenexperimente auf der Grundlage der Gleichungen (22) bis (27) zu bestimmen^{15, 22}, schienen erst dann erfolgreich zu sein, wenn diese unter sogenannten *theta*-Bedingungen durchgeführt wurden. Jedoch zeigte es sich später, daß die Gleichungen (22), (25) und (27) um so unbrauchbarer werden, je breiter die Molekulargewichtsverteilung des betreffenden Polymeren ist. Je breiter die Verteilung, desto schwieriger wird es, die niedrigmolekularen Fraktionen in der Bande zu akkumulieren, wodurch besonders deren Basis verfälscht wird, auf die besonders Gleichungen (22) und (25) empfindlich ansprechen. Erfahrungsgemäß ist auch die Extrapolation der $\Phi'(x)/x$ -Werte nach $x = 0$ nicht sehr

²¹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379.

²² H. A. ENDE und J. J. HERMANS, J. Colloid Sci. 17 (1962) 601.

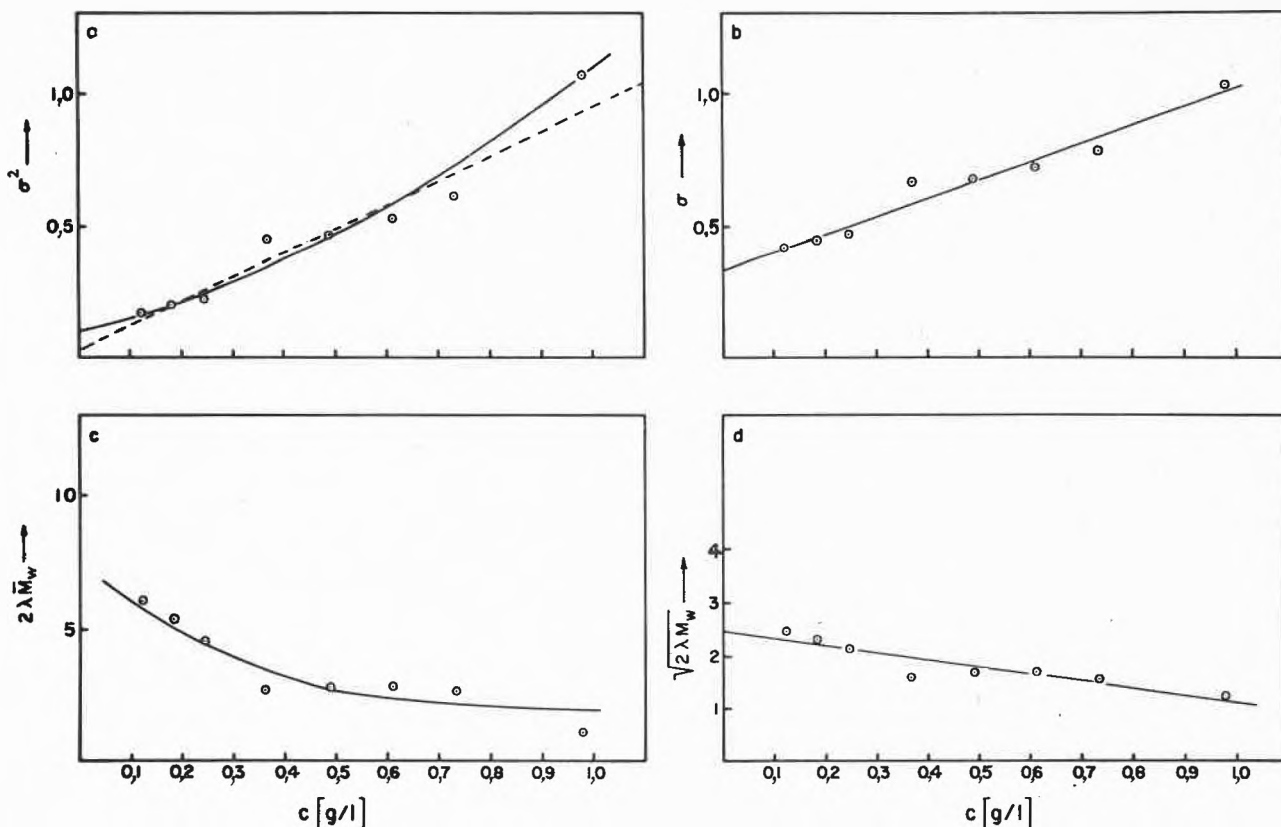


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit von σ^2 , σ , $2\lambda\bar{M}_w$ und $\sqrt{2\lambda\bar{M}_w}$ eines taktischen Polystyrols in gutem Lösungsmittelgemisch (Benzol-Bromoform). Auftragungen von σ und $\sqrt{2\lambda\bar{M}_w}$ gegen c sind linear

exakt durchführbar, so daß Gl. (27) zu fehlerhaften Werten für $\langle M \rangle_{\sigma/2}$ führt. ENDE²³ konnte zeigen, daß die erwarteten $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -Werte erhalten werden, wenn man σ (= halber Abstand zwischen den Umkehrpunkten der $\Phi(x) - x$ -Kurve) mit $\bar{M}_w$ kombiniert. Man findet^{23,24}, daß σ einen etwas ungewöhnlichen Durchschnittswert für das Molekulargewicht ergibt, nämlich

$$\langle M \rangle_{\sigma/2} = \frac{\int_0^\infty f(M) M^{5/2} e^{-\lambda M \sigma^2} dM}{\int_0^\infty f(M) M^{3/2} e^{-\lambda M \sigma^2} dM} \quad (32)$$

Nimmt man jedoch für $f(M)$ wiederum Schulz-Verteilung an [Gl. (28)], so ergibt sich, daß $\langle M \rangle_{\sigma/2}$ mit dem z -Mittel des Molekulargewichtes $\bar{M}_z$ identisch ist. $\bar{M}_z$ ist relativ unempfindlich gegen Verluste niedermolekularer Anteile in der Bande; das gilt auch für die Momente, aus denen $\bar{M}_w$ berechnet wird. Aus dem Verhältnis von $\langle M \rangle_{\sigma/2}$ zu $\bar{M}_w$ errechnet sich dann $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ nach

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \frac{1}{2 - (\bar{M}_w/\langle M \rangle_{\sigma/2})} \quad (33)$$

Selbstverständlich kann auch das Verhältnis $\langle M \rangle_{\sigma/2}/\bar{M}_w$ als Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung verwendet werden. Dieser Quotient kann mit etwa 10-prozentiger Genauigkeit bestimmt werden und ist völlig unabhängig von willkürlichen Annahmen für den Typ der Verteilung. Alle hier aufgeführten Gleichungen gelten nur für ideale Bedingungen, d. h. unter Vernachlässigung von Polymer-Polymer-Wechselwirkungen. Deshalb müssen in der Praxis die gemessenen scheinbaren Molekulargewichte M^s noch nach unendlicher Verdünnung extrapoliert werden. Theoretische Überlegungen^{15,22} führen für $\bar{M}_w$ und $\bar{M}_n$ zu

$$\bar{M}_w^s = \bar{M}_w (1 - B_w c) \quad (34)$$

und

$$\frac{1}{\bar{M}_n^s} = \frac{1}{\bar{M}_n} (1 + B_n c), \quad (35)$$

d. h. linearer Abhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte von der Konzentration, wenn die Versuche unter θ -Bedingungen durchgeführt werden. In guten Lösungsmitteln empfiehlt JACOB²⁵ die Auftragung von $1/\sqrt{\bar{M}}$ gegen c . Die theoretischen Überlegungen JACOBS beziehen sich allerdings nur auf monodisperse Polymere, und eine allgemeine Theorie für die Extrapolation aller

²³ H. A. ENDE, *Polymer Letters* 3 (1965) 139.

²⁴ J. DAYANTIS und H. BENOIT, *J. Chim. Physique* 61 (1964) 773.

²⁵ M. JACOB, *C. R. Acad. Sci.* 258 (1964) 5866.

möglichen Durchschnittswerte in guten und schlechten Lösungsmitteln steht noch aus. Abb. 7a und b illustrieren den Vorteil einer Auftragung von $\sqrt{M}$ bzw. $1/\sqrt{M}$ gegen c gegenüber einer solchen von M bzw. $1/M$ gegen c .²⁶ Abb. 7a zeigt Auftragung von σ^2 gegen c für isotaktisches Polystyrol in gutem Lösungsmittelgemisch (Benzol-Bromoforn). Die experimentellen Werte lassen sich besser durch eine Kurve (ausgezogene Kurve) als durch eine Gerade (gestrichelt) darstellen. Auftragung von σ gegen c ist offenbar vorteilhafter (Abb. 7b). Die Situation ist ähnlich für die Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{M}_w$ (Abb. 7c und d). Dagegen lassen sich Molekulargewichte, die durch Messungen in *theta*-Lösungsmitteln bestimmt werden, direkt gegen c auftragen, wie das am Beispiel eines durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polystyrols in Abb. 8a und b demonstriert ist.²⁶ Das Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch ist in der verwendeten Zusammensetzung ein *theta*-Lösungsmittel für Polystyrol^{15, 22}. Vergleich von Abb. 7a und 8a zeigt, daß die Konzentrationsabhängigkeit bei Verwendung von *theta*-Lösungsmitteln wesentlich geringer ist.

Das Maß der Konzentrationsabhängigkeit scheint außerdem vom Grad der Polydispersität abzuhängen²⁶. Für ein anionisch polymerisiertes Polystyrol, untersucht in Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff, waren die schein-

baren Molekulargewichte fast unabhängig von der Konzentration²⁶ (Abb. 9a und b).

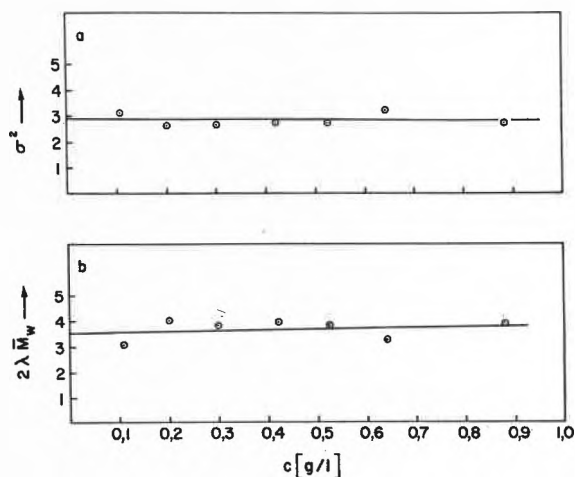


Abb. 9. Die Konzentrationsabhängigkeit eines einheitlichen Polystyrols (anionische Polymerisation)

Nach Gl. (33) erhaltene Werte von $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ für verschiedene Polystyrole in guten und schlechten Lösungsmitteln sind zusammen mit den nach Gleichungen (22) bis (24) erhaltenen in Tabelle 1 gegenübergestellt²³.

Tabelle 1

Polystyrol-Probe	Art des Lösungsmittels	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ nach Gl. (33)	erwarteter Wert	nach Gleichungen (22) bis (24)	Bemerkungen
UPAC-Probe S 111	<i>theta</i> -Lösungsmittel	1,00	1,06	0,91	
Merz-Fraktion # 16	Gutes Lösungsmittel	1,38	1,2 bis 1,5	0,86	
Anionisches Polystyrol	Gutes Lösungsmittel	1,34	1,30	0,85	
Stereo-reguläres Polystyrol	Gutes Lösungsmittel	2,67	Nicht sicher, aber wahrscheinlich hoch	0,99	Kurven nicht symmetrisch
Emulsions-Polystyrol	<i>theta</i> -Lösungsmittel	2,12	2,10 bis 2,53	1,04	Kurven nicht symmetrisch

Man sieht, daß die nach Gl. (33) bestimmten $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -Werte gut mit den durch unabhängige Methoden (Lichtstreuung, Osmose) bestimmten übereinstimmen. Es wäre wünschenswert, wenn zukünftige Versuche auf breiterer Basis die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse für gute Lösungsmittel weiter untermauern würden. Die Suche nach geeigneten *theta*-Lösungsmitteln für Dichtegradientenversuche ist manchmal schwierig, hauptsäch-

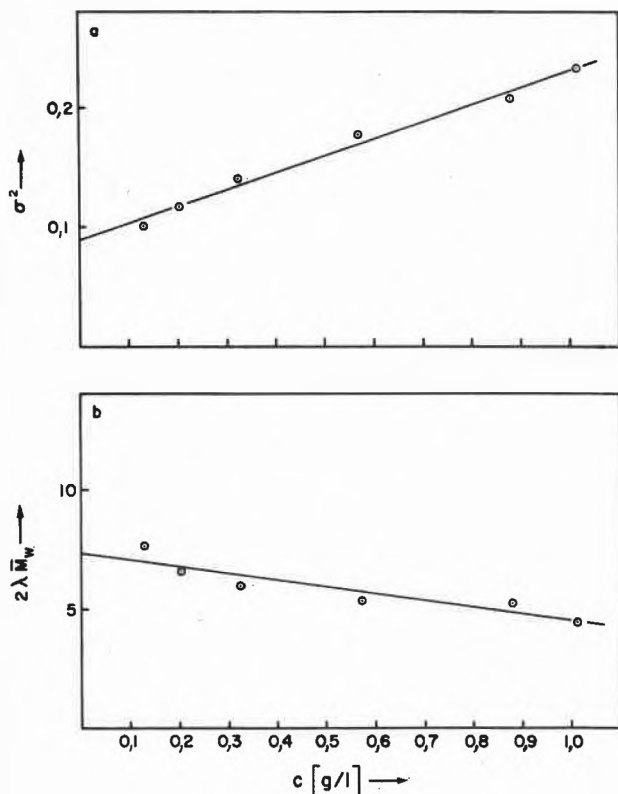


Abb. 8. Lineare Abhängigkeit von σ^2 und $2\lambda\bar{M}_w$ von c eines Polystyrols (durch Emulsionspolymerisation hergestellt) in «schlechtem» Lösungsmittelgemisch (Cyclohexanol-Tetrachlorkohlenstoff; ist bei 8°C *theta*-Lösungsmittel)

²⁶ H. A. ENDE, *Makromol. Chem.*, im Druck.

lich wegen der nicht vorausberechenbaren präferentiellen Adsorption. Die Zentrifugierbedingungen für Gemische aus guten Lösungsmitteln können für fast jedes Polymere mit wenigen Versuchen festgelegt werden. Wegen der starken und oft nicht linearen Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte in guten Lösungsmitteln ist Extrapolation nach unendlicher Verdünnung allerdings unsicherer als bei Verwendung von *theta*-Lösungsmitteln. Es ist zu wünschen, daß bei fortschreitender Entwicklung von Theorie und Experimentiertechnik dieser Nachteil behoben wird.

d) Kopolymere

a) Kopolymere mit kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung

Synthetische Kopolymere, d.h. Polymere, die aus zwei Monomereinheiten synthetisiert werden, sind oft nicht einheitlich in der Zusammensetzung. Aus theoretischen Überlegungen ist leicht abzuleiten²⁷, daß mit zunehmendem Umsatz bei der Polymerisation die Uneinheitlichkeit der Zusammensetzung wächst. Natürlich findet man neben der Zusammensetzungsverteilung auch noch die den synthetischen Polymeren eigene Molekulargewichtsverteilung. Die Dichte ρ_k der Komponente k wird im allgemeinen eine Funktion der Zusammensetzung sein, da sich die Dichten der Monomereinheiten meist voneinander unterscheiden. Im Dichtegradienten hat daher jede Komponente ihre eigene Maximumlage r_k , um die herum sich die Fraktionen gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Molekulargewichtes ansammeln (Abb. 10). Bei kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung wird die Polymerbande ein Maximum bei $\bar{r}$ haben, der man zweckmäßig eine mittlere Auftriebsdichte $\bar{\rho}_b = 1/v_2^*$ zuordnet. Die Gestalt der Kurve ist sowohl von der Zusammensetzungsverteilung als auch von der Molekulargewichtsverteilung abhängig; die Symmetrie jedoch ist von der Zusammensetzungsverteilung allein abhängig. Im allgemeinen sind die Zusammensetzungsverteilungen von Kopolymeren nicht-

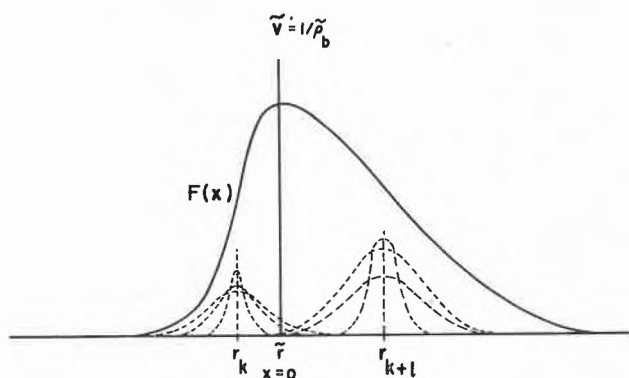


Abb. 10. Konzentrationsverteilung eines polydispersen Kopolymeren mit kontinuierlicher Zusammensetzungsverteilung

²⁷ L. KÜCHLER, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951.

gaußisch, so daß die Konzentrationsverteilung oft unsymmetrisch ist. HERMANS^{28, 29} hat eine allgemeingültige Gleichung für die Konzentrationsverteilung von Kopolymeren aufgestellt, die diese als Funktion von x in Abhängigkeit einer Funktion von Molekulargewicht und Zusammensetzung $f(M, \varepsilon)$ beschreibt:

$$F(x) = (\lambda/\pi)^{1/2} \int_0^\infty dM \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon M^{1/2} s(\varepsilon) f(M, \varepsilon) \exp[-\lambda M(x - (\varepsilon/b))^2]. \quad (36)$$

Hierin sind

$$x = r - \bar{r}, \quad (37)$$

$$\varepsilon = \rho_b - \bar{\rho}_b \quad (38)$$

und

$$b = (d\rho/d\varepsilon)_{\bar{r}}. \quad (39)$$

Die Funktion $s(\varepsilon)$ beschreibt die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung. Diese kann im Prinzip getrennt mittels Refraktometer gemessen werden. HERMANS zeigte, daß aus der meßbaren Funktion $F(x)$ bzw. deren Ableitung $-dF/dx = g(x)$ beträchtliche Informationen über $f(M, \varepsilon)$ erhalten werden können. Setzen wir in Gl. (36) für $\lambda M = P$, für $\varepsilon/b = w$ und für $s(\varepsilon)f(M, \varepsilon) = h(P, w)$, so wird

$$F(x) = \pi^{-1/2} \frac{b}{\lambda} \int_0^\infty dP \int_{-\infty}^\infty dw h(P, w) P^{1/2} e^{-P(x-w)^2}. \quad (40)$$

Integration von $F(x)$ in den Grenzen $x = -\infty$ bis $x = +\infty$ ergibt

$$\int_{-\infty}^\infty F(x) dx = \frac{b}{\lambda} \int_0^\infty dP \int_{-\infty}^\infty dw h(P, w). \quad (41)$$

Definiert man nun den Durchschnittswert einer Funktion $\varphi(P, w)$ entsprechend Gl. (42)

$$\langle \varphi \rangle = \frac{\int_0^\infty dP \int_{-\infty}^\infty dw h(P, w) \varphi(P, w)}{\int_0^\infty dP \int_{-\infty}^\infty dw h(P, w)}, \quad (42)$$

so lassen sich aus Gl. (41) eine ganze Anzahl Durchschnittswerte ableiten und in Beziehung zu geeigneten Momenten von $F(x)$ bringen²⁹. Für die Bestimmung von Momenten aus $F(x)$ werden meist Interferenz- oder Absorptionsoptiken verwendet. Bei Anwendung von Schlierenoptik mißt man $-F'(x) = g(x)$ statt $F(x)$. Aus Gl. (40) erhält man

$$g(x) = \pi^{-1/2} \frac{b}{\lambda} \int_0^\infty dP \int_{-\infty}^\infty dw h(P, w) 2P^{3/2} (x-w) e^{-P(x-w)^2}. \quad (43)$$

²⁸ J. J. HERMANS, *J. Polymer Sci. C1* (1963) 179.

²⁹ J. J. HERMANS, *J. Chem. Physics* 38 (1963) 597.

Es ist sinnvoll, die Durchschnittswerte für P noch weiter zu reduzieren²⁹, so daß sie sich nur auf die Abweichung $P_0 m$ eines Mittelwertes P_0 beziehen, d. h.

$$P = P_0 + m P_0, \quad (44)$$

mit der Bedingung, daß $\langle m \rangle = 0$ und daher $\langle P \rangle = P_0$. P_0 ist, etwa dem Gewichtsmittel gleich, und kann daher durch unabhängige Messung bestimmt werden. Es läßt sich leicht zeigen, daß unter Annahme einer Schulz-Verteilung, Gl. (28), die in Tabelle 2 aufgeführten Werte für $\langle m^2 \rangle$ erhalten werden.

Tabelle 2

$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\langle m^2 \rangle$
3	0,67
2	0,50
1,5	0,33
1,33	0,25
1,25	0,20

Aus Gleichungen (42) und (43) lassen sich eine ganze Anzahl von Gleichungen ableiten, die Momente von $g(x)$ in Beziehung zu fünf Parametern, nämlich P_0 , $\langle w \rangle$, $\langle mw \rangle$, $\langle m^2 \rangle$ und $\langle w^2 \rangle$ setzen (unter Vernachlässigung aller Parameter mit höheren Potenzen), z. B.

$$\int_0^\infty g(x) dx = \pi^{-1/2} P_0^{1/2} \left(1 - \frac{1}{8} \langle m^2 \rangle \right) - \pi^{-1/2} P_0^{3/2} \langle w^2 \rangle, \quad (45)$$

$$\int_0^\infty x g(x) dx = \frac{1}{2} + \pi^{-1/2} P_0^{1/2} \left(\langle w \rangle + \frac{1}{2} \langle mw \rangle \right), \quad (46)$$

$$\int_0^\infty x^2 g(x) dx = \pi^{-1/2} P_0^{-1/2} \left(1 - \frac{3}{8} \langle m^2 \rangle \right) + \langle w \rangle + \pi^{-1/2} P_0^{1/2} \langle w^2 \rangle, \quad (47)$$

$$\int_0^\infty x^3 g(x) dx = \frac{3}{4} P_0^{-1} + 3 \pi^{-1/2} P_0^{-1/2} \left(\langle w \rangle - \frac{1}{2} \langle mw \rangle \right) + \frac{3}{2} \langle w^2 \rangle. \quad (48)$$

HERMANS und ENDE^{30,31} demonstrierten die Anwendbarkeit der soeben beschriebenen Methode mit der Analyse eines Jodstyrol-Styrol-Kopolymeren. Die Wahl dieses Kopolymeren als Modellschubstanz war insofern günstig, als der Dichteunterschied zwischen den Monomereinheiten (Styrol und Jodstyrol) beträchtlich ist und sich das Kopolymere durch polymeranaloge Umsetzung quantitativ und ohne Abbau in Polystyrol umwandeln läßt^{32,33}. Der große Dichteunterschied bewirkt, daß schon bei relativ kleinen Schwankungen in der Zusammensetzungsverteilung der Verlauf der Konzentrationsverteilung in der Zelle unsymmetrisch und damit gut

meßbar wird. Die polymeranaloge Umsetzung des Kopolymeren in Polystyrol erleichtert die Bestimmung von $\bar{M}_w$ und damit P_0 .

Abb. 11 zeigt das Schlierendiagramm des untersuchten Jodstyrol-Styrol-Kopolymeren (24,15 Gew.-% Jod; Umsatz 64%). Es unterscheidet sich deutlich von dem mit niedrigem Umsatz (11,4%) hergestellten Kopolymeren mit gleichem Jodgehalt (24,04%) (Abb. 12). Dia-

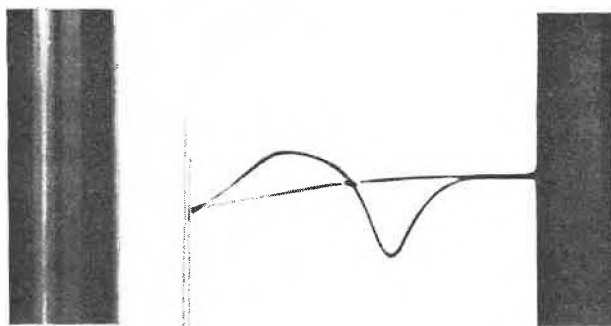


Abb. 11. Schlierendiagramm eines Jodstyrol-Styrol-Kopolymeren. Etwa 24 Gew.-% Jod, Umsatz etwa 65%

gramme, wie das in Abb. 11 gezeigte, wurden für mehrere Polymerkonzentrationen erhalten. 16 Momente von $g(x)$ lieferten insgesamt 16 Gleichungen (durch Integration von $x = -\infty$ bis 0 und $x = 0$ bis $+\infty$) für die Bestimmung von $\langle w \rangle$, $\langle mw \rangle$, $\langle m^2 \rangle$ und $\langle w^2 \rangle$. Die Standardabweichung $\Delta^2 = \langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2$ ist dann ein Maß für die Schwankung des Jodgehaltes in der Zusammensetzungsverteilung, die man bei geeigneter Eichung mit Polymeren bekannter und in sich einheitlicher Zusammensetzung in die Standardabweichung $\langle (p - \bar{p})^2 \rangle$ (p und $\bar{p}$ in Gew.-% Jod) umrechnen kann. Der für das besprochene Beispiel gefundene Wert von 1,0 % für $\sqrt{\langle (p - \bar{p})^2 \rangle}$ stimmte bemerkenswert gut mit dem Wert überein, der aus der bekannten, aus kinetischen Überlegungen abgeleiteten Kopolymergleichung²⁷ bestimmt wurde (1,2% unter der Annahme, daß $r_1 = 0,62$ und $r_2 = 1,25$).

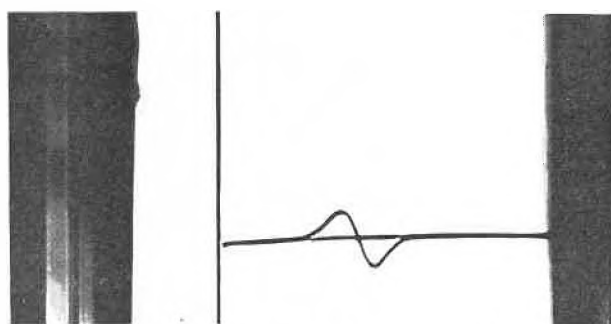


Abb. 12. Schlierendiagramm eines Jodstyrol-Styrol-Kopolymeren. Etwa 24 Gew.-% Jod, Umsatz etwa 11%

³⁰ J.J.HERMANS und H.A.ENDE, *J. Polymer Sci. C4* (1963) 519.

³¹ H.A.ENDE und J.J.HERMANS, *J. Polymer Sci. A2* (1964) 4053.

³² D.BRAUN, *Makromol. Chem.* 30 (1959) 85.

³³ D.BRAUN, TAE-OAN AHN und W.KERN, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 154.

β) Pfropf-Kopolymere und Mischungen von Kopolymeren mit Homopolymeren

Die Dichtegradientenmethode erwies sich für die Untersuchung von Pfropf- und Kopolymerisaten^{5, 34, 35} sehr geeignet. Diese enthalten häufig noch variierende Mengen an Homopolymeren bzw. Substrate, die oft nur sehr schwer vom Kopolymeren trennbar sind. Dieser Umstand macht daher die Charakterisierung von Kopolymeren mit konventionellen Methoden (Elementaranalyse usw.) oft mühselig, wenn nicht unmöglich. Dagegen lassen sich die Polymergemische im Dichtegradienten fast immer auftrennen. Auch wenn die «statischen» Dichten der Homopolymeren annähernd gleich sind, wird sich immer ein geeignetes Lösungsmittel-Additiv-Gemisch finden, welches die Auftrennung des Polymerengemisches aufgrund des Unterschiedes in der Auftriebsdichte ermöglicht. Durch Vergleich der Bandenpositionen des unbekannten Polymerengemisches mit den bekannten Bandendispositionen der Homopolymere läßt sich die Zusammensetzung des Gemisches qualitativ und quantitativ bestimmen. Die Zusammensetzung x (in Gew.-%) des echten Kopolymeren läßt sich aus dessen Bandenposition r_{AB} und denen der Homopolymeren r_A und r_B bestimmen, indem man mit Hilfe der Gleichungen (2) und (7) (unter der Annahme, daß die Dichte des Lösungsmittel-Additiv-Gemisches an der Position r gleich der Dichte des Polymeren ist) zunächst die Dichten ϱ_A , ϱ_B und ϱ_{AB} ermittelt. Aus diesen erhält man den Volumenbruch

$$\Phi_A = \frac{\varrho_{AB} - \varrho_B}{\varrho_A - \varrho_B} \quad (49)$$

und daraus den Gehalt an A ($c_A = \Phi_A \varrho_A$ in g/cm³); hieraus folgt, daß

$$x = \frac{100 c_A}{\varrho_{AB}} \quad (50)$$

γ) Taktische Polymere

Ataktische Polymere können auch als Kopolymere aufgefaßt werden, die aus syn- und isotaktischen Monomereinheiten aufgebaut sind. Die entsprechenden Homopolymeren sind dann die rein syndiotaktischen und die rein isotaktischen Formen. Wenn diese sich in ihren Auftriebsdichten im Dichtegradienten genügend voneinander unterscheiden, dann ist die Bestimmung des Taktizitätsgrades möglich. Die Zuordnung der Taktizität der Homopolymeren muß allerdings durch eine unabhängige Methode erfolgen. Pyknometrisch gemessene Dichteunterschiede zwischen taktischen Polymeren sind zuerst von KRIGBAUM, CARPENTER und NEWMAN an ataktischem und stereoregulärem Polystyrol veröffentlicht worden³⁶. Später zeigten BUCHDAHL, ENDE und PEE-

BLES³⁷, daß sich diese beiden Polymeren im Dichtegradienten eindeutig trennen lassen. Weitere Dichtegradientenversuche an taktischen Polymeren sind seither jedoch nicht bekanntgeworden.

4. Polymere mit Mikrogelen

Mikrogele in Polymeren können durch Lichtstreuung, Phasenmikroskopie, Filtration, Elektronenmikroskopie und Zentrifugierung nachgewiesen werden. Die Bestimmung der relativen Menge der Mikrogele sowie dessen Charakterisierung sind allerdings bei diesen Methoden begrenzt. Die Dichtegradientenmethode eignet sich jedoch besonders für die Analyse und den Nachweis von Mikrogelen, auch wenn diese in kleinsten Mengen vorliegen. Durch diese Methode konnten BUCHDAHL, ENDE und PEEBLES³⁸ in einem Acrylnitril-Vinylacetat-Kopolymer Mikrogel nachweisen, das aus zwei Fraktionen mit Molekulargewichten von etwa $75 \cdot 10^6$ und $25 \cdot 10^6$ besteht. Die Hauptmasse des linearen Polymeren hatte ein Molekulargewicht von nur 500 000.

5. Schlußwort

In den vorangehenden Abschnitten wurde die Vielfältigkeit der Dichtegradientenmethode aufgezeigt. Für die Charakterisierung von Polymeren gibt es wohl kaum eine in sich geschlossene Methode, die gleichzeitig auf so viele Probleme angewendet werden kann wie die Dichtegradientenmethode. Die Flexibilität in der Wahl der Lösungsmittel-Additiv-Gemische sowie der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors macht die Untersuchung von Polymeren in einem breiten Molekulargewichtsbereich möglich. Molekulargewichte von Mikrogelen in der Größenordnung von hundert Millionen können ebenso leicht abgeschätzt werden wie solche von niedrigmolekularen Polymeren mit Molekulargewichten von wenigen tausend. Die Form der Polymerbande reflektiert sowohl die Molekulargewichtsverteilung als auch die Zusammensetzungsverteilung. Daher ist es möglich, aus Momenten der Konzentrationsverteilung oder der Konzentrationsgradientenverteilung von Homopolymeren Durchschnittswerte des Molekulargewichtes und von Kopolymeren Durchschnittswerte der Zusammensetzung zu bestimmen. Die Ermittlung zweier solcher Molekulargewichtsdurchschnittswerte, z. B. als Verhältnis von $\langle M \rangle_{\varrho_{1/2}}^{\varrho} / \bar{M}_w$, gibt Einblick in die Breite der Molekulargewichtsverteilung. Als besonders nützlich erwies sich die Dichtegradientenmethode für die Untersuchung von Produkten aus Kopolymerisationsprozessen. Sie vermag eindeutig zu entscheiden, ob echte Kopolymere tatsächlich gebildet wurden und ob neben dem Kopolymeren noch die entsprechenden Homopolymeren vorliegen. Darüber hinaus kann auch die Zusammenset-

³⁴ S. E. BRESLER, L. M. PYKROV und S. YA. FRENKEL, *Vysokomol. Soed.* 5 (1963) 1315.

³⁵ H. A. ENDE und V. STANNETT, *J. Polymer Sci. A2* (1964) 4047.

³⁶ W. R. KRIGBAUM, D. K. CARPENTER und S. NEWMAN, *J. Physic. Chem.* 62 (1958) 1586.

³⁷ R. BUCHDAHL, H. A. ENDE und L. H. PEEBLES, *J. Polymer Sci. C1* (1963) 153.

³⁸ R. BUCHDAHL, H. A. ENDE und L. H. PEEBLES, *J. Polymer Sci. C1* (1963) 143.

zung des Kopolymeren mit annehmbarer Genauigkeit bestimmt werden. Wenn auch die Nützlichkeit der Methode unbestreitbar ist, so dürfen jedoch auch einige ihrer Nachteile nicht unerwähnt bleiben. Einer davon ist sicher die relativ lange Einstellzeit für die Erreichung des Gleichgewichtes. Auch in günstigen Fällen (niedrige Viskosität der Lösung) wird man wohl immer wenigstens mit 24 Stunden rechnen müssen. Die Verwendung von Mehrlochrotoren, die es gestatten, bis zu sechs Zellen gleichzeitig zu zentrifugieren, macht sich daher oft bezahlt. Weitere Möglichkeiten, die unvermeidbaren lan-

gen Zentrifugierzeiten besser auszunutzen, liegen in der Verwendung von Mehrsektorzellen. Ein anderer Nachteil liegt in den relativ hohen Unterhaltungskosten einer für Dichtegradientenversuche verwendeten Ultrazentrifuge. Zwar scheinen die Getriebe bei gleichförmiger Benutzung wesentlich geringere Abnutzung zu zeigen, trotzdem ist ein Austausch nach etwa dreitausend Stunden (etwa vier Monate) Laufdauer unvermeidbar.

Der Verfasser dankt «Interscience Publishers», New York, für die freundliche Genehmigung, einige Abbildungen aus der Originalliteratur wiedergeben zu dürfen.

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

«Courbe caractéristique» d'un macrocristal de bromure d'argent*

Le fait que des macrocristaux de bromure d'argent peuvent se comporter lors de l'exposition à la lumière d'une manière semblable à celle d'une émulsion photographique a été démontré par l'un de nous¹. Ultérieurement, MITCHELL et coll.² ont repris et complété ces expériences.

Des séries d'expositions croissantes démontrent que l'on peut trouver sur de tels cristaux tous les stades d'une courbe caractéristique photographique depuis l'image négative jusqu'à l'image de deuxième inversion et de *print-out*. Une courbe semblable à une courbe caractéristique photographique a été tracée pour un monocristal de AgBr pur, exposé à des luminations croissantes avec un faisceau de lumière monochromatique. Les résultats suggèrent une nouvelle interprétation du phénomène de la deuxième inversion.

Procédés expérimentaux

Le AgBr a été obtenu en versant une solution de AgNO₃** dans un excès de KBr**, et des macrocristaux de AgBr mono- ou polycristallins ont été préparés par la méthode de KYROPOULOS³. Ces cristaux ont été tournés en disques de 2 à 3 cm de diamètre et de 0,5 à 1 cm d'épaisseur, puis polis sur du velours de soie imprégné d'une solution de KCN 1-n.

L'image monochromatique* d'une fente est projetée sur le cristal poli et sec. La puissance est mesurée au moyen d'une pile thermoélectrique par comparaison avec une lampe étalonée**. Les macrocristaux de AgBr sont développés dans une atmosphère d'azote à l'aide d'un révélateur à l'hydroquinone légèrement alcalin et peu solvant. Comme l'un de nous l'a montré¹ et comme VUILLE⁴ l'a confirmé, le développement chimique de macrocristaux de AgBr conduit à la formation de masses d'argent microcristallines dont les contours géométriques sont déterminés par l'intersection de plans (111) avec la surface développée (fig. 1).



Fig. 1. Grains d'argent, développés chimiquement à la surface d'un macrocristal de AgBr d'orientation (100)

* Reçu le 27 avril 1965.

** AgNO₃ puriss., Métaux Précieux S. A., Neuchâtel, et KBr Siegfried qualité Ph. H. V.

¹ CH. G. BOISSONNAS, *Fundamentals of photographic Sensitivity*, Butterworth, London 1951, p. 36. *Idem*, *Experientia* 5 (1949) 282. *Idem*, *C. R. Acad. Sci.* 230 (1951) 1278.

² H. D. KEITH et J. W. MITCHELL, *Philos. Mag.* 44 (1953) 877. J. M. HEDGES et J. W. MITCHELL, *Philos. Mag.* 44 (1953) 357.

³ S. KYROPOULOS, *Z. anorg. allg. Chem.* 154 (1926) 308.

* Obtenue par condensation d'un faisceau de lumière blanche sur la fente d'entrée d'un monochromateur Leitz, et rabattement du faisceau monochromatique sur le cristal au moyen d'un prisme.

** American Bureau of Standards.

⁴ R. VUILLE, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2264.

VUILLE⁴ a décrit une méthode de calcul de l'orientation de la surface développée à partir de la forme des grains d'argent. Nous avons appliqué cette méthode dans le présent travail.

Résultats expérimentaux

Une série d'expositions, effectuées sur des macrocristaux de AgBr d'orientations différentes, a montré que l'on peut observer les stades suivants, correspondant à ceux qui sont obtenus avec les émulsions photographiques:

1. Formation d'une image négative

En exposant des macrocristaux de AgBr secs à des luminations faibles, on observe quelquefois des images présentant un nombre de grains d'argent plus élevé dans la partie exposée que dans le voile environnant (fig. 2). Ce stade peut être comparé à l'image négative des émulsions photographiques.

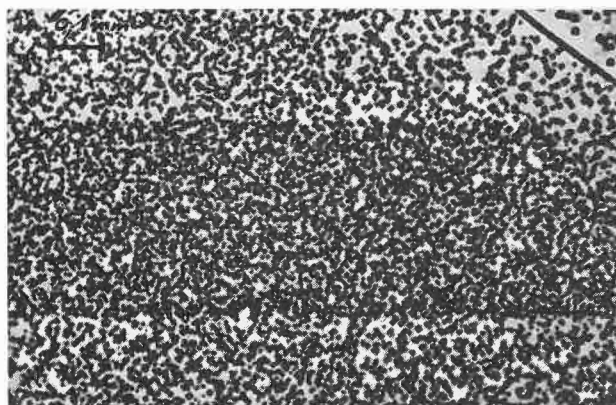


Fig. 2. Image négative, obtenue sur un macrocristal de AgBr sec.
 $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

2. Images de solarisation

En augmentant la lumination, on observe une diminution du nombre de grains d'argent développés dans la région exposée (fig. 3). L'image négative ne disparaît pas immédiatement si l'on fait une série d'exposition crois-

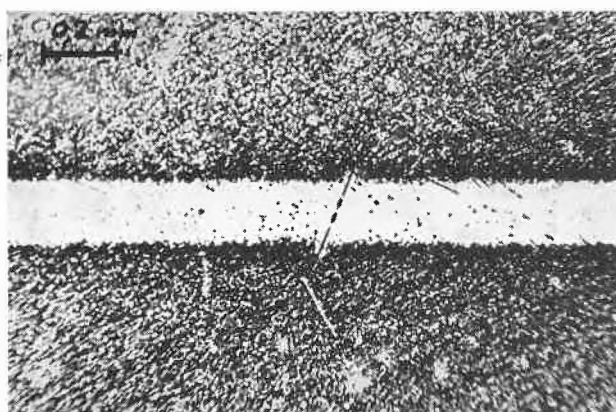


Fig. 3. Image de solarisation, obtenue sur un macrocristal de AgBr

santes (fig. 4): Le début de solarisation se manifeste, au centre de l'image, par une densité de grains d'argent à peu près égale à celle du voile environnant, et par un liséré noir aux bords de l'image, diminuant de largeur avec des luminations croissantes. On peut interpréter ce phénomène en attribuant la solarisation à une régression de l'image latente par rebromuration. Alors qu'au centre de l'image, l'intensité lumineuse est telle qu'elle peut libérer suffisamment d'atomes de brome pour recombinaison l'argent photolytique, elle ne l'est plus sur les bords de l'image correspondant à la partie basse de la courbe de diffraction. On y observe donc le reste de l'image négative primitive, se présentant comme liséré noir diminuant de largeur au fur et à mesure que la lumination croît. La largeur d'une image de solarisation augmente proportionnellement avec la racine carrée de la durée d'exposition.



Fig. 4. Série d'expositions, croissant de haut en bas: $t = 10 \text{ sec}$, 30 sec, 60 sec

Ceci montre que le phénomène de solarisation est en relation avec la régression de l'image latente par rebromuration, comme l'un de nous l'a déjà montré¹ et comme on le pense généralement aujourd'hui. En augmentant la durée de l'exposition, le brome diffuse vers la région non exposée en élargissant l'image.

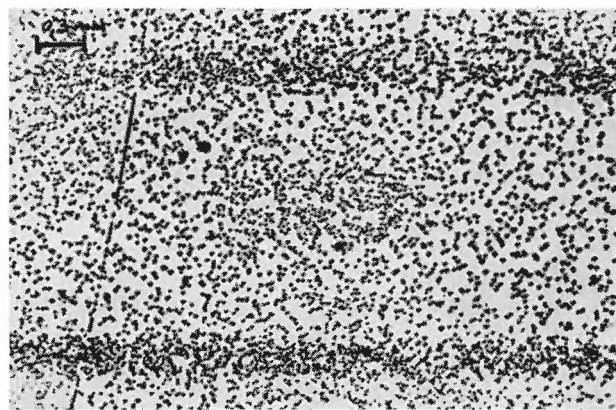


Fig. 5. Image de deuxième inversion. Temps d'exposition: 10 et 20 min (de haut en bas)

3. Images de deuxième inversion (re-reversal)

Nous avons obtenu sur plusieurs macrocristaux de AgBr une deuxième image négative (fig. 5), se situant au-delà de la région de solarisation. Cette image, formée lors de surexpositions nettes, peut être comparée à l'image de deuxième inversion, qui dans le cas des émulsions, a été étudiée pour la première fois par ARENS⁵, LÜPPO-CRAMER⁶ et DEBOT⁷.

L'observation microscopique des images de la fig. 5 sous fort grossissement montre des grains d'argent déformés dans la partie exposée (fig. 6), tandis que ceux du voile restent parfaitement géométriques (fig. 7).

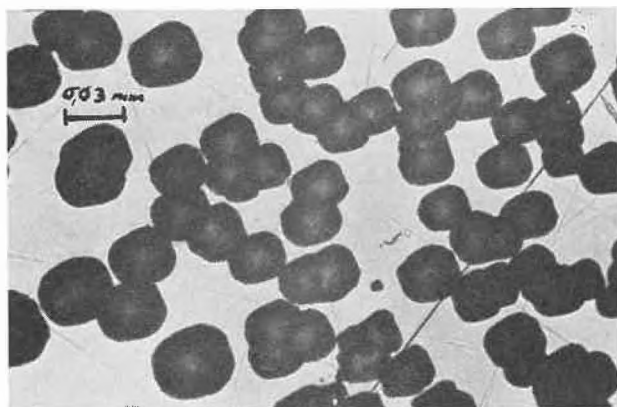


Fig. 6. Région exposée. Temps d'exposition: 10 min

Ce changement de forme subsiste si l'on utilise des révélateurs «non solvants» du type hydroquinone-carbonate de sodium. Nous n'avons jamais pu obtenir des images de *print-out* pour ces luminations faibles.

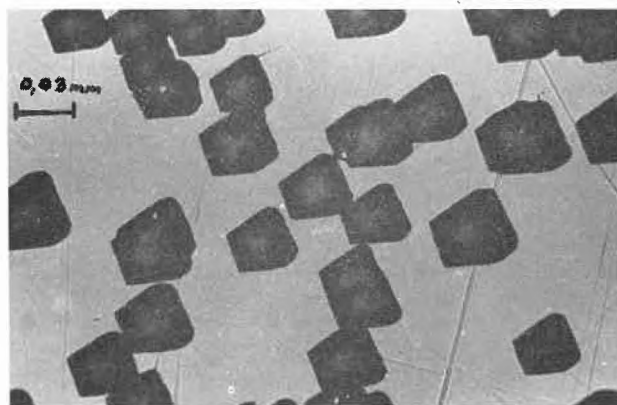


Fig. 7. Voile environnant de l'image de la fig. 6

4. Images de *print-out*

En exposant sans développer des macrocristaux de AgBr pendant plusieurs heures à de fortes intensités

lumineuses (de l'ordre de 150 ergs/cm² sec), on observe un noircissement. Une telle image correspond aux images de *print-out* des émulsions photographiques.

5. « Courbe caractéristique » d'un macrocristal de AgBr sec

Afin de situer les valeurs de la lumination correspondant aux diverses phases de la photolyse, nous avons soumis le cristal à des expositions de durées croissantes par projection d'une fente (au moyen du dispositif décrit plus haut). Le cristal était déplacé entre chaque exposition. Après développement, nous avons obtenu ainsi une suite d'images parallèles. Nous avons alors compté le nombre de grains d'argent par 4/100 mm² porté en ordonnée sur la fig. 8 en fonction du logarithme de la lumination.

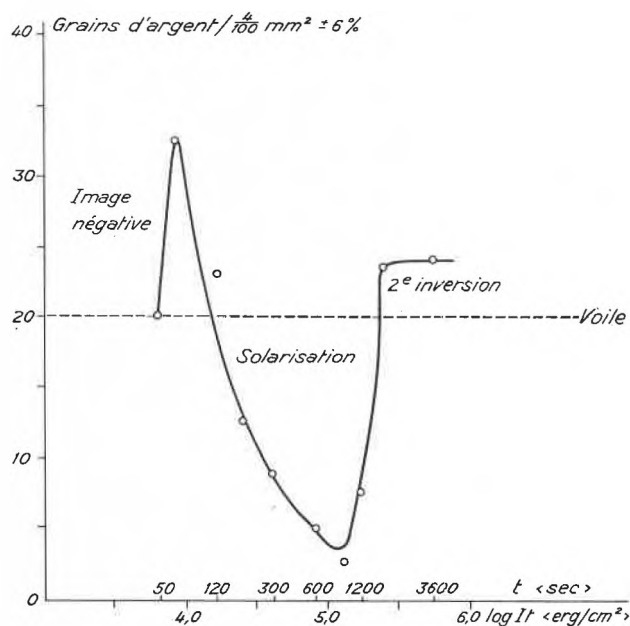


Fig. 8. Nombre de grains d'argent par 4/100 mm² en fonction du logarithme de la lumination et de la durée d'exposition. Monocristal de AgBr pur. Orientation de la surface développée: (111). $I = 144$ ergs/cm² sec $\pm 3\%$. $\lambda = 410 \pm 1$ m μ . Développement avec révélateur à l'hydroquinone (5 g/l) pendant 6 min à 23°C en atmosphère d'azote

L'expérience, répétée plusieurs fois après dissolution de l'argent et nouveau polissage au KCN, ne donne pas des résultats quantitativement reproductibles, la sensibilité à la lumière dépendant beaucoup du traitement de la surface, laquelle varie nécessairement d'une expérience à la suivante. Il arrive souvent que les durées d'expositions choisies ne permettent pas de mettre en évidence le domaine étroit correspondant à l'image négative. Cependant l'allure de la «courbe caractéristique» correspond toujours dans les grandes lignes à la courbe de la fig. 8, soit un large domaine de solarisation suivi souvent d'une image de deuxième inversion.

⁵ H. ARENS, Z. physik. Chem. 114 (1925) 337.

⁶ H. LÜPPO-CRAMER, Photogr. Korr. 47 (1910) 443.

⁷ R. DEBOT, Bull. Roy. Soc. Sci. Liège 10 (1941) 90.

Conclusions

Certains auteurs^{7,8,9,10,11} expliquent la deuxième inversion par la mise à découverte, par les révélateurs solvants, de l'image interne, toujours négative. Cette explication ne nous semble pas pouvoir s'appliquer à nos résultats, car ceux-ci sont les mêmes que le révélateur soit solvant ou non. De plus, on ne comprendrait pas la raison de la déformation des grains d'argent dans la partie exposée. Nous proposons donc une autre interprétation:

On sait qu'une image de solarisation correspond à une image latente rebromurée. Lorsqu'on expose le cristal encore plus longtemps, une deuxième image négative se reforme. Mais cette fois, cette image a pour support du AgBr resynthétisé à la surface du cristal. Cette rebromuration conduit à un profond bouleversement du réseau cristallin. Les formes irrégulières des grains d'argent de deuxième inversion, développés sur ce AgBr resynthétisé, sont la conséquence de ce bouleversement. Un chan-

gement de forme de l'argent développé a été observé dans le cas des émulsions à grains tabulaires par FARNELL et CHANTER¹¹, quoique d'une manière moins frappante. Il n'est donc pas exclu que l'on puisse extrapoler notre interprétation du phénomène de deuxième inversion aux émulsions photographiques, bien qu'il faille se garder de comparer systématiquement les résultats obtenus sur des macrocristaux de AgBr à ceux des émulsions photographiques.

Abstract

Large crystals of pure silver bromide have been exposed to a sharp pencil of monochromatic light. Experiments suggest that such crystals may show the same behaviour to exposure as photographic emulsions, giving all the stages from the negative image to the re-reversal and the print-out. A curve similar to the characteristic curve of photographic emulsions has been established for a single crystal of pure AgBr. Experimental results lead to a new interpretation of the re-reversal.

R. STEIGER* et CH. G. BOISSONNAS

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

* Adresse actuelle: CIBA Photochimie S. A., Fribourg.

⁸ G. W. W. STEVENS, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 322.

⁹ L. FALLA, *Sci. Ind. Photogr.* 24 (1953) 388.

¹⁰ H. BELLIER, *Sci. Ind. Photogr.* 5 (1954) 81.

¹¹ G. C. FARNELL et J. B. CHANTER, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 195. *Idem*, *J. Photogr. Sci.* 11 (1963) 46.

Partielle katalytische Hydrazinreduktion aromatischer Dinitroverbindungen*

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu entsprechenden Anilinen wird mit Hydrazin und Raney-Nickel bzw. 5prozentigem Pd/C durchgeführt¹. Es ist aber auch möglich, mit einer geeigneten Menge Hydrazin (3,6 Mol) eine partielle Reduktion der Dinitroderivate (1 Mol) zu Nitroanilinen zu erzielen. Die gegenständige Methode der partiellen Reduktion stellt gegenüber den bisher gebräuchlichen Verfahren, die mit geeigneten Mengen Ammoniumsulfid oder Zinn-II-chlorid durchgeführt wurden, insofern eine willkommene Vereinfachung dar, als hier die Abtrennung des Schwefels bzw. der Zinn-Ionen entfällt.

* Eingegangen am 12. Juni 1965.

¹ A. FURST, R. C. BERLO und S. HOOTON, *Chem. Rev.* 65 (1965) 51.

Beispiel

3-Amino-5-nitrobenzoesäure: Eine Lösung von 53 g 3,5-Dinitrobenzoesäure (0,25 Mol) in 300 ml Wasser und 56 ml 79,7-prozentigem Hydrazinhydrat (0,90 Mol) wird mit 0,4 g Raney-Nickel versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung 7 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wird mit 18 prozentigem HCl bis pH 3,5 angesäuert, wobei 42 g vom Schmp. 192 bis 194° isoliert werden. Durch Umkristallisation von 10 g aus 300 ml Wasser und Entfärben mit Aktivkohle werden 8,85 g (71%) 3-Amino-5-nitrobenzoesäure vom Schmp. 210 bis 212° erhalten.

Bei Verwendung von 10 prozentigem Pd/C als Katalysator und Durchführung der partiellen Reduktion in äthanolischer Lösung wird 2,4-Dinitrophenol bzw. 2,4-Dinitroanilin zu 2-Amino-4-nitrophenol bzw. zu 2-Amino-4-nitroanilin reduziert.

D. PITRÈ und E. LORENZOTTI

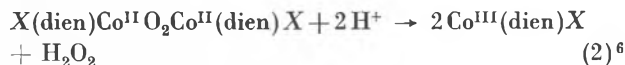
Bracco Industria Chimica
Laboratori di Ricerca
Milano (Italia)

Reaktivität von Koordinationsverbindungen XV¹. Zur Kinetik der Autoxydation von Diäthylentriamin-Kobalt(II)-Ionen in wäßriger Lösung*

Kobalt(II)-Chelate mit aliphatischen Aminen ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$) reagieren in O_2 -enthaltenden Lösungen unter Bildung von binuclearen O_2 -Komplexen². Die Reaktion ist reversibel (1), und da die Gleichgewichtslage sich rasch einstellt³, lassen



sich die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten bequem bestimmen². Die Lösungen der so gebildeten binuclearen O_2 -Addukte mit $\text{Z} = \text{Diäthylentriamin (dien)}$ sind gelb bis braun. Ihre Absorptionsspektren sind durch breite Banden im Gebiet von 350 bis 450 nm gekennzeichnet (vgl. Fig. 1). Die Verfolgung der Reaktion von $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$ mit Sauerstoff über einen längeren Zeitraum ergab, daß, in starker Abhängigkeit vom Milieu, Änderungen im Absorptionsspektrum auftreten, die mit der Oxydation zur Co^{III} -Stufe verknüpft sind. In Gegenwart von komplexbildenden Anionen X (z. B.: $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$) entstehen rote bis violette Lösungen. Die Geschwindigkeit dieser Folge-reaktion hängt stark von der Natur des Lösungsgenossen X ab. Sie dauert Tage im Falle von $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, aber nur Minuten im Falle von $\text{X} = \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$. In einer früheren Mitteilung wurde gezeigt⁴, das die roten bis violetten Oxydationsprodukte Kobalt(III)-Verbindungen sind, in deren Koordinationsverband der Lösungsgenosse X enthalten ist. Im Falle von $\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konnte das Oxydationsprodukt in Form des Perchlorats kristallisiert und analysiert werden. Es entspricht der Formel $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dien})\text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das Absorptionsspektrum des rasch gebildeten O_2 -Adduktes (1) hängt ebenfalls stark vom Lösungsgenossen X ab⁵, d. h. X befindet sich auch in der Koordinationssphäre des nach (1) gebildeten Sauerstoff-Adduktes, und die Folge-reaktion, deren Geschwindigkeit wesentlich durch X bestimmt wird, kann daher versuchsweise mit (2) formuliert werden. Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene kinetische Analyse der Autoxydation von



$\text{Co}^{\text{II}}(\text{dien})$ in Phosphatpufferlösungen hat die Sicherstellung des in Gl. (2) vorgeschlagenen Oxydationsmechanismus zum Ziele.

Zur spektrophotometrischen Verfolgung der Oxydation wurden Stammlösungen der Reaktionsteilnehmer direkt in einer 4-cm-Meßküvette gemischt. Die Konzentrationen betragen: Diäthylentriamin $1,36 \cdot 10^{-2}$ M, CoSO_4 $9,1 \cdot 10^{-4}$ M, bzw. $1,82 \cdot 10^{-3}$ M, Phosphatpuffer 0,1 M, KCl 0,1 M. Mittels einer in die Küvette eingebauten Gasspülvorrichtung wurde die Lösung mit Luft gesättigt. Die Reaktionstemperatur wurde durch Thermostatisierung der Meßzelle auf 25° bzw. 35° gehalten. Absorptionsspektren wurden erstmals 2 min nach Beginn der Luftpülung und hiernach in Abständen von 5 bis 10 min im Bereich von 600 bis 320 nm aufgenommen. Um während der ganzen Reaktionsdauer eine konstante $[\text{O}_2]$ von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol l^{-1} aufrechtzuhalten, wurde zwischen den Absorptionsmessungen ständig mit Luft gespült. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde gemessen und durch entsprechende vorgängige Einstellung des Phosphatpuffers im Bereich von 5,90 bis 6,40 variiert.

Fig. 1 (Kurve a) zeigt das Absorptionsspektrum (0,1-cm-Küvette) einer mit Luft gesättigten Reaktionslösung von pH 6,6 mit $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}} = 2,50 \cdot 10^{-3}$ M bei Reaktionsbeginn. Die Absorption einer O_2 -freien Lösung der gleichen Zusammensetzung ist in Kurve b wiedergegeben. Nach wenigen Minuten sinkt die starke Absorption zwischen 400 und 500 nm, und es bildet sich eine ausgeprägte Bande bei 545 nm. Dementsprechend ändert sich die Lösungsfarbe von braun nach rotviolett. In dieser ersten Reaktionsphase (0 bis 50 min) bildet sich ein fester isosbestischer Punkt bei 510 nm aus (Fig. 2). Nach längerer Zeit ($t > 100$ min) wird eine neue spektrale Änderung deutlich (Fig. 3): Die Bande bei 545 nm verschiebt sich um etwa 5 nm, bei 360 nm entsteht eine Schulter, und die neuen Absorptionskurven gehen nicht mehr durch den isosbestischen Punkt (Kurve b).

Aus den Absorptionen E_{460} und E_{540} eines jeden Spektrums bestimmten wir die Konzentrationen des braunen binuclearen Komplexes $\text{ZCo}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$, das als mögliches Zwischenprodukt in der Folge mit A bezeichnet wird, und eines roten Endproduktes B. Zu dieser Berechnung wurden die folgenden, separat bestimmten, molaren Extinktionskoeffizienten verwendet: $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$, $\epsilon_{460} = 2,20 \cdot 10^1$, $\epsilon_{540} = 1,10 \cdot 10^1$; $\text{ZCo}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$, $\epsilon_{460} = 7,15 \cdot 10^2$, $\epsilon_{540} = 2,20 \cdot 10^2$; rotes Endprodukt B, $\epsilon_{460} = 9,30 \cdot 10^1$, $\epsilon_{540} = 2,40 \cdot 10^2$. Für das nach längerer Zeit entstehende Folgeprodukt C, das sich bei 460 und 540 nm von B nur wenig unterscheidet (Fig. 3), wurden identische Absorptionskoeffizienten angenommen. Bei der kinetischen Auswertung der Funktionen $A(t)$ und $B(t)$ wurde überdies berücksichtigt, daß beim automatischen Aufzeichnen des Spektrums die Registrierung der Extinktion E_{460} gegenüber E_{540} um eine Minute verzögert ist. Synchronisierung der einzelnen Meßwerte und Berechnung der Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten geschah unter Zuhilfenahme einer elektronischen Datenverarbeitungsmaschine IBM 1620.

⁶ Die Ionenladungen sind in dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

* Eingegangen am 11. Juli 1965.

¹ XIV: D. VONDERSCMITT, KLAUS BERNAUER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 48, (1965) 951.

² O. BEKAROGLU und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2120.

³ Beim Spülen von $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$ -Lösungen mit Luft oder Sauerstoff stellt sich die Gleichgewichtslage von (1) innerhalb von 1 bis 2 min ein. Die Geschwindigkeit ist vermutlich durch die Diffusion des Sauerstoffs von der Gasphase in die wäßrige Phase bestimmt.

⁴ O. BEKAROGLU, B. ERDEM und S. FALLAB, *Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul, Série C, Tome XXIX, Fasc. 1-2*, 16, 1964.

⁵ In Abwesenheit der oben aufgezählten basischen Lösungsgenossen X zeigt $\text{ZCo}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$ bloß eine undeutliche Schulter bei 400 nm. In Gegenwart von $\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ aber entsteht ein ausgeprägtes zweibandiges Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 315$ und 400 nm^2 .

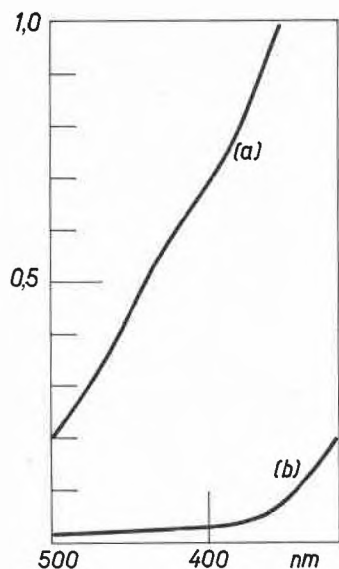


Fig. 1. Absorptionsspektrum einer $2,5 \cdot 10^{-4}$ -M- CoSO_4 -Lösung bei pH 6,6 mit Diäthylentriamin 10^{-3} M. (a) Luftgesättigt, Schichtdicke 0,1 cm. (b) Unter Sauerstoffausschluß, Schichtdicke 4 cm

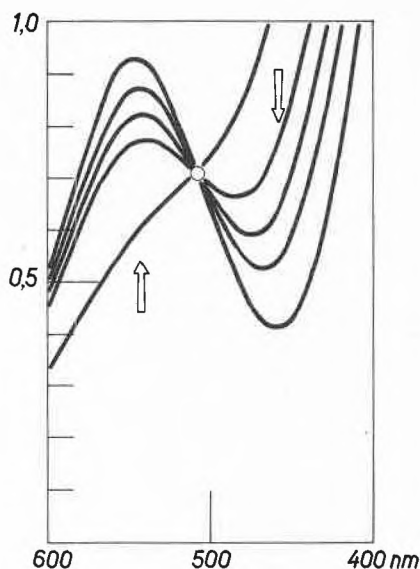


Fig. 2. Veränderung des Absorptionsspektrums einer $1,82 \cdot 10^{-3}$ -M- CoSO_4 -Lösung bei pH 6,25 mit Diäthylentriamin $1,36 \cdot 10^{-2}$ M in 0,1 M Phosphatpuffer. Luftgesättigt, Schichtdicke 4 cm

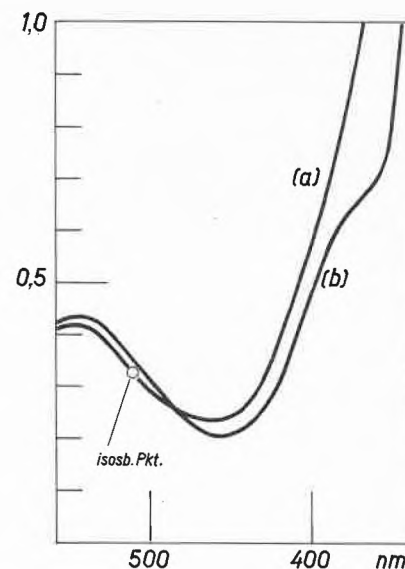


Fig. 3. Absorptionsspektrum einer luftgesättigten $9,08 \cdot 10^{-4}$ -M- CoSO_4 -Lösung mit Diäthylentriamin $1,36 \cdot 10^{-2}$ M bei pH 6,20 in 0,1 M Phosphatpuffer. (a) nach 2 h. (b) nach 12 h

Der in der ersten Reaktionsphase auftretende isobestische Punkt (Fig. 2) belegt, daß die chemische Umsetzung im wesentlichen zunächst aus nur einer Reaktion vom Typ $A \rightarrow B$ besteht, wobei A und B im untersuchten Wellenlängenbereich verschieden absorbieren. Ein Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten $d[B]/dt$ bei verschiedenen pH-Werten und verschiedener $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}}$ ergab übereinstimmend die lineare Beziehung (3), worin $[A]_0$ die zu Beginn der Reaktion vorliegende Konzen-

$$d[B]/dt = k_{1+}[A]_0 \quad (3)$$

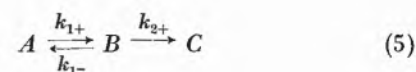
tration an binuclearem O_2 -Komplex $(Z)\text{Co}^{2+}\text{O}_2\text{Co}^{2+}(Z)$ bedeutet. Für die Geschwindigkeitskonstante ermittelten wir bei 25° und 35° die Werte $k_{1+} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ bzw. $2,7 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Die Verfolgung der Geschwindigkeit $d[B]/dt$ über den Zeitraum 0 bis 50 min ergibt, daß die Reaktion sich vor Erreichung des Endpunktes stark verlangsamt. Beziehung (3) ist schon nach etwa 10 min nicht mehr erfüllt. Ein solches Verhalten kann nur unter Annahme eines Gleichgewichts (4) gedeutet werden, in dem die



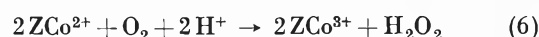
Rückreaktion nicht vernachlässigt werden darf. Deren Geschwindigkeitskonstante k_{1-} liegt in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (25°) bzw. $4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (35°). Das Reaktionssystem (4) müßte theoretisch zu einem vollkommen stationären Gleichgewichtszustand bezüglich des gelbbraunen Zwischenprodukts A und des roten Endprodukts B kommen. Experimentell ist aber eine

langsame Verschiebung dieser «Gleichgewichtslage» zum Endpunkt zu beobachten. In Übereinstimmung mit der qualitativen Beurteilung der Absorptionsspektren, aus denen das Auftreten eines Folgeproduktes C hervorgeht, muß daher eine langsame Folgereaktion $B \rightarrow C$ angenommen werden. Für deren Geschwindigkeitskonstante k_{2+} konnten nur grobe Richtwerte ermittelt werden. Sie beträgt bei 25° $2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und bei 35° etwa $3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Die numerische Integration der drei dem Reaktionssystem (5) zu Grunde liegenden Dif-



ferentialgleichungen ergab befriedigende Übereinstimmung der berechneten Funktionen $B(t)$ und $C(t)$ mit dem Experiment.

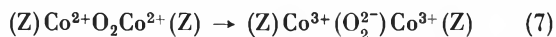
Die Stöchiometrie des gesamten Oxydationsvorganges kann mit (6) wiedergegeben werden. Versuche mit Reaktionslösungen, in denen zu Beginn ein Überschuß an H_2O_2 zugesetzt wurde, ergaben keine Änderung der



Geschwindigkeitskonstanten k_{1+} . Das bedeutet, daß H_2O_2 ZCo^{2+} unter diesen Bedingungen nicht zu oxydieren vermag⁷. Aus Beziehung (3) kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß die Oxydation über das binucleare Zwischenprodukt $(Z)\text{Co}^{2+}\text{O}_2\text{Co}^{2+}(Z)$ führt.

⁷ Das Redoxpotential von CoII/CoIII hängt stark von der Natur des Liganden Z ab. Über die Oxydation $\text{CoII} \rightarrow \text{CoIII}$ mit $Z = \text{Äthylendiamintetraacetat}$ mittels H_2O_2 berichtet R. G. YALMAN in *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 556.

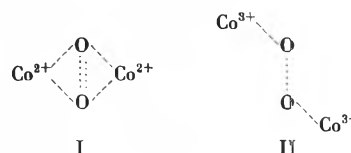
Über Struktur und Zusammensetzung des ersten roten Endproduktes *B* kann vorläufig noch nichts Sicheres gesagt werden. Daß $(Z)Co^{2+}O_2Co^{2+}(Z)$ als Zwischenprodukt auftritt, läßt hingegen vermuten, daß der eigentliche Oxydationsschritt zur $Co(III)$ -Stufe in einem intramolekularen Elektronentransfer von Co^{2+} auf die Brückengruppe O_2 besteht (7). Kobalt(III)-Komplexe sind im allgemeinen substitutionsinert, d.h. der in (7)



entstehende binucleare $Co(III)$ -Peroxo-Komplex dürfte nur langsam dissoziieren (8), womit eine plausible Er-



klärung für die experimentell beobachtete langsame Folgereaktion $B \rightarrow C$ gegeben ist. Die Langsamkeit des intramolekularen Elektronentransfers ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß dabei erhebliche Umlagerungen und Verschiebungen der Atomkerne stattfinden. Der relativ hohe Wert der Aktivierungsenergie für die Reaktionsstufe $A \rightarrow B$ von etwa 20 kcal Mol^{-1} , der sich aus der bei den Temperaturen 25° und 35° bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_{1+} abschätzen läßt, stimmt mit dieser Überlegung überein. Festkörper-



strukturuntersuchungen⁸ sowie theoretische Überlegungen⁹ deuten auf Struktur I für das reversibel gebildete Sauerstoff-Addukt, währenddem für den Peroxo-Komplex des 3wertigen Kobalts Struktur II anzunehmen ist. In einer späteren Mitteilung soll über den Einfluß des Liganden *X* auf die einzelnen Reaktionsstufen berichtet werden.

Der eine von uns (S. F.) dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für den gewährten Forschungskredit (Projekt Nr. 2620). Fräulein KARIN RAMPP danken wir für die sorgfältige Durchführung der kinetischen Versuche sowie für ihre Mithilfe bei der mathematischen Auswertung der Meßdaten.

B. ERDEM¹⁰ und S. FALLAB

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

⁸ C. BROSSET und N. G. VANNERBERG, *Nature* 190 (1961) 714.

⁹ A. A. VLCECK, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1137.

¹⁰ Gegenwärtige Adresse: Anorganik Kimya Enstitüsü, Istanbul Üniversitesi.

Chronique Chronik Cronaca

Robert Monnier, à l'occasion de son 60^e anniversaire

Monsieur le professeur ROBERT MONNIER, directeur du laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques de l'Université de Genève, fête le 23 août 1965 son 60^e anniversaire.

Né à Genève dans une famille de chimistes, — son père et son grand-père ont tous deux été professeurs de chimie à l'Université de Genève —, il fait toutes ses études dans cette ville. Après avoir fréquenté la section technique du Collège, il entre à l'Université, où il obtient en 1929 le grade d'ingénieur-chimiste. La même année, il soutient sa thèse de doctorat ès sciences, dirigée par le professeur E. BRINER, et qui a pour titre: «Recherches sur les réactions chimiques dans les systèmes formés par la chaux, le carbonate de calcium, le phosphate de calcium avec les oxydes d'azote et l'anhydride sulfureux».

C'est alors l'industrie qui l'attire, et dans cette première partie de sa carrière, son activité s'exerce dans des domaines variés. Tout d'abord comme chimiste de recherche à la Lonza S.A. à Bâle, il participe activement à la mise au point de divers procédés industriels de fabrication, en particulier d'acide nitrique, d'engrais et de dérivés de l'acétylène.

En 1933, il est chargé par la Compagnie Africaine des Explosifs du montage et de la direction d'une usine d'explosifs à Casablanca. Avant d'assumer ce poste important, il s'initie aux méthodes de fabrication, aux analyses et aux tests de contrôle de cette catégorie de produits lors d'un stage de plusieurs mois à la Société Suisse des Explosifs de Gamsen.

En 1938, il revient en Suisse et entre dans la Société pour la fabrication du Magnésium, à Martigny. Tour à tour chef du



Prof. Dr. Robert Monnier

laboratoire d'analyses, chef de la fabrication et directeur-adjoint, il s'occupe de la mise au point de divers procédés dans le domaine de l'électrolyse ignée du magnésium, de la fabrication d'insecticides et de solvants organiques, de l'installation de divers fours électriques, de cellules d'électrolyse du chlorure de sodium, de problèmes économiques et de brevets.

En 1953, il entre à l'Institut Battelle où il peut exercer son activité dans une branche qui le passionne depuis longtemps, l'électrochimie. Il entreprend des recherches en galvanotechnique et dans le domaine de la physicochimie des sels fondus.

En 1955, il est nommé professeur extraordinaire de chimie et d'électrochimie techniques à l'Université de Genève, poste qu'il occupe encore aujourd'hui. La riche expérience accumulée au cours de sa carrière, constamment complétée par ses relations étroites avec l'industrie chimique et son souci constant de se maintenir au courant des techniques industrielles les plus modernes, permettent au professeur ROBERT MONNIER de donner à ses étudiants, lors de cours, de travaux de laboratoire ou de visites de diverses industries, un enseignement vivant et parfaitement adapté aux exigences de l'industrie chimique moderne.

À côté de son enseignement, il poursuit des travaux de recherches et dirige des thèses de doctorat touchant des domaines variés, dont les principaux ont trait à la physicochimie des sels fondus et à l'électrolyse ignée de métaux tels que le silicium, le germanium, le tantale ou le niobium. Ses recherches ont donné lieu à de nombreuses publications et ont abouti à la mise au point de procédés industriels; il convient de citer particulièrement la préparation de silicium par électrolyse d'une solution cryolithique de silice.

Nous ne saurions terminer ce bref résumé de la carrière du professeur ROBERT MONNIER sans faire allusion à ses qualités morales qui lui permettent d'entretenir des relations humaines pleines de compréhension et de bienveillance avec ses étudiants, ses assistants et collaborateurs.

Souhaitons-lui une carrière longue, féconde et riche de satisfactions.

P. Tissot

Technikum Brugg-Windisch. Der Regierungsrat des Kantons Aargau hat zum ersten Direktor der Höheren Technischen

Lehranstalt Brugg-Windisch Prof. Dr. WALTER WINKLER, dipl. Chemiker und Doktor der Physik, Leiter der Studienabteilung des Eidgenössischen Institutes für Reaktorforschung in Würenlingen und nebenamtlicher Extraordinarius für Reaktorphysik an der Universität Bern, gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. KOMARAVOLU CHANDRASEKHARAN, zurzeit Senior-Professor und Deputy Director am Tata Institute of Fundamental Research in Bombay, zum ordentlichen Professor für Mathematik gewählt. — Dr. sc. techn. JÜRGE HOIGNÉ hat sich als Privatdozent für Strahlungschemie habilitiert.

Universität Zürich. Dr. GEORGES WAGNIÈRE, Basel, wurde zum Assistenzprofessor für physikalische Chemie, insbesondere Quantenchemie, gewählt.

Schweizerische Vereinigung junger Wissenschaftler. An einer Versammlung von 72 Delegierten als Vertreter von Wissenschaftlern der ganzen Schweiz wurde in Bern eine «Schweizerische Vereinigung junger Wissenschaftler» gegründet. Diese Vereinigung soll die jüngere Generation von Wissenschaftlern der geistes- und naturwissenschaftlichen Richtungen erfassen. Beunruhigt über den Rückstand der wissenschaftlichen Forschung in der Schweiz, erachten die Gründer es als ihre Hauptaufgabe, Kontakte zwischen den wissenschaftlichen Disziplinen zu fördern und alle Maßnahmen zu ergreifen, um die Entwicklung von Forschung und Lehre in der Schweiz voranzutreiben. Zu diesem Zwecke wünschen sie besonders ein Zwiesgespräch mit den eidgenössischen und kantonalen Behörden, dem Wissenschaftsrat, dem Schweizerischen Nationalfonds sowie den Hochschulbehörden. Die Gründungsversammlung wählte Dr. med. B. JEANRENAUD, Genf, zu ihrem ersten Präsidenten.

Bunsen-Medaille. Die Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie hat Prof. Dr. R. MECKE, emerit. Ordinarius für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br., für seine Förderung der Infrarot- und Raman-Spektroskopie die Bunsen-Medaille verliehen.

Die Bodenstein-Medaille 1965 der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie erhielt Dr. F. DÖRR, Privatdozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule München für seine Leistungen auf dem Gebiete der Polarisations- und Lumineszenz-Spektroskopie.

Informations Informations Notizie

INEL 65. An der INEL 65, der zweiten Internationalen Fachmesse für Industrielle Elektronik, die vom 7. bis 11. September 1965 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, ist ein internationales Großangebot vertreten. Mehr als 450 Aussteller aus 13 Ländern mit Erzeugnissen aus über 600 Lieferwerken haben ihre Beteiligung zugesagt. Das Angebot umschließt elektronische Bauteile, elektronische Meßinstrumente und industrielle Anwendungen der Elektronik in sämtlichen Fachbereichen wie Schwachstromtechnik und Signalverarbeitung, Starkstromtechnik, Automatik und Rechentechnik. Dagegen bleiben elektronische Apparate für Unterhaltungszwecke — Radio und Fernsehen — von der Beteiligung ausgeschlossen.

Die Verunreinigung der Atmosphäre durch die Abgase der Motorfahrzeuge. Die Eidgenössische Kommission für Lufthygiene veranstaltet am 22. und 23. September 1965 im Hörsaal für Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Gloriastraße 35, Zürich, eine Vortragstagung über das Thema «Die Verunreinigung der Atmosphäre durch die Abgase der Motorfahrzeuge». Das Programm und die Unterlagen für die Anmeldung sind zu beziehen beim Kurssekretariat, Arbeitsärztlicher Dienst des BIGA, Kreuzstraße 26, 8008 Zürich. Zur

Deckung der Unkosten wird ein Tagungsbeitrag von Fr. 30.— erhoben.

2. Internationales Symposium «Reinstoffe in Wissenschaft und Technik». Das Programm zu dieser Veranstaltung, die vom 28. September bis 2. Oktober 1965 in Dresden stattfindet, ist samt den Unterlagen für die Anmeldung erhältlich bei der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Clara-Zetkin-Straße 105, DDR-108 Berlin 8.

INTERKAMA 1965. Insgesamt werden 590 Firmen auf der INTERKAMA — Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik —, die vom 13. bis 19. Oktober 1965 in Düsseldorf stattfinden wird, ausstellen. Damit hat sich die Zahl der Teilnehmer gegenüber der INTERKAMA 1960 um 25% erhöht. Aus der Schweiz liegen bisher 40 Anmeldungen von Ausstellerfirmen vor, gegenüber 30 im Jahre 1960. Es sollen auch Instrumentenkurse durchgeführt werden. Kongreßprogramme und Anmeldeformulare sind erhältlich bei der Nordwestdeutschen Ausstellungs- und Messe-Gesellschaft mbH — NOWEA — Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

Europlastica. Diese internationale Kunststoffmesse findet vom 21. bis 31. Oktober 1965 in Gent statt. Auskunft erteilt Europlastica, Floraliapalais, Gent (Belgien).

9. *Internationale Holzschutztagung*. Der Fachnormenausschuß 3 «Holzschutz» der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung e. V., D-8 München 9, veranstaltet diesen Kongreß vom 25. bis 31. Oktober 1965 in Berlin-Dahlem. Hauptthemen sind: 1. Großtechnische Tränkverfahren, 2. Eigenschaften von Holzschutzmitteln, 3. Nachweis von Schutzmitteln im Holz.

«*Productivity, Technology and Change*» ist das Thema eines Kongresses, der im Rahmen der internationalen Industrieausstellung «Industry 65» vom 15. bis 20. November 1965 in Earls Court, London, stattfindet. Näheres ist zu erfahren durch The British Productivity Council, Vintry House, Queen Street Place, London E. C. 4.

36. *Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie*. Eine erste Mitteilung zu diesem Kongreß, der vom 10. bis 21. September 1966 in Brüssel stattfinden wird, ist erschienen. Sie unterrichtet vor allem über die Organisation und die Geschäftsordnung und enthält die nötigen Angaben für Autoren von Vorträgen. Anmeldeschluß für Vorträge ist der 1. Dezember 1965. Interessenten können das Rundschreiben in deutscher, französischer oder englischer Sprache verlangen beim Secrétariat xxxvi^e Congrès International de Chimie Industrielle, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4, Belgique.

«*Oberfläche-1966-Surface*». Vom 19. bis 26. November 1966 findet in der Mustermesse Basel eine Internationale Fachmesse für die Oberflächenbehandlung statt. Für die gleichzeitig stattfindende Fachtagung wurde das Thema «Oberflächenbehandlung als Korrosionsschutz» gewählt. Die Tagung steht unter dem Patronat der Europäischen Föderation Korrosion und wird gemeinsam von der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft und der Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker organisiert.

«*Hochveredlung 1967*». Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen plant für März 1967 ein Symposium, ähnlich wie das im März 1964 in Zürich unter dem Titel Symposium «Vorbehandlung 1964» abgehaltene. Auch diese Konferenz soll im Chemiegebäude der ETH in Zürich durchgeführt werden.

7. *Welt-Erdölkongreß 1967*. Der alle vier Jahre stattfindende Welt-Erdölkongreß wird das nächstemal im April 1967 in Mexiko abgehalten werden. Das Sekretariat des Schweizerischen Nationalkomitees befindet sich bei der ЕМРА, Überlandstraße 129, Dübendorf, und gibt Interessenten gerne alle Auskünfte.

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Arbeitsgruppe «Automation chemischer Verfahren». Die im Jahre 1961 in Frankfurt a. M. gegründete Arbeitsgruppe «Automation chemischer Prozesse» hat ihre Tätigkeit im wesentlichen auf das Zusammentragen, Verarbeiten und Wiederverteilen von Information über die Automation chemischer Prozesse konzentriert. Aus dem Arbeitsgebiet wurden bis heute 5 Themen ausgewählt, im Laufe der bisherigen 8 Treffen der Arbeitsgruppe bearbeitet und zum Teil abgeschlossen: 1. Dokumentation, 2. Dynamisches Verhalten der Prozesse, 3. Qualitätsregelung an Abwasserbehandlungsanlagen, 4. Ausbildung der Chemie- und Verfahreningenieure auf dem Gebiete der Automation, 5. Methoden zur Ermittlung des Wirkungsgrades von Anlagen in der chemischen Verfahrenindustrie. Der Unterausschuß «Dokumentation» hat seine Arbeit Ende 1962 abgeschlossen und wurde aufgelöst. Es wurde in enger Anlehnung an das IFAC-Klassifikationssystem ein erweitertes Dokumentationssystem für das Gebiet der Automation chemischer Prozesse entworfen und in die verschiedenen Hauptsprachen übersetzt. Es wird heute z. B. in der Literaturübersicht der Zeitschrift *Regelungstechnik* verwendet und steht Interessenten zur Verfügung (Dechema-Institut, Theodor-Heuß-Allee 25, Frankfurt a. M.). In den übrigen Unterausschüssen werden von Fall zu Fall verschiedene Wege beschritten, um Informationen zusammenzutragen. So hat z. B. der Unterausschuß «Dynamisches Verhalten der Prozesse» eine Liste aller typischen Ap-

arateeneinheiten erstellt, die Namen von Fachleuten in Erfahrung gebracht, welche als Bearbeiter von dynamischen Problemen an diesen Einheiten bekannt sind. Diese «Experten» werden eingeladen, Literaturübersichten über ihr Teilgebiet zu schreiben. Die Arbeitsgruppe wird für deren zweckmäßige Verteilung besorgt sein. In anderen Fällen werden z. B. die Mitgliederorganisationen gebeten, in ihren Ländern Diskussionsgruppen zu bilden, um Fragen oder Probleme zu einem bestimmten Thema zu sammeln und sie der Arbeitsgruppe weiterzuleiten. Wieder in anderen Fällen werden durch die Arbeitsgruppe «Technische Treffen» veranstaltet, um aus dem Munde von eingeladenen Fachleuten über den Stand der Technik bei einzelnen Problemen orientiert zu werden, z. B. «*Ursachen, Natur und charakteristische Eigenschaften von Störungen in Chemieanlagen*» (Basel 1963). «*Tendenzen in der Entwicklung der Automation chemischer Prozesse*» (Wien 1964). Publiziert in *Die Industrie* 50 (1964). Es ist die Absicht der Arbeitsgruppe, als ein Informationszentrum zu dienen. Sämtliche Mitgliederorganisationen werden daher gebeten, über ihre Tätigkeit regelmäßig zu berichten. Diese Berichte oder Ankündigungen werden an die geeigneten Organisationen der anderen Länder weitergeleitet. Name und Adresse der Schweizer Delegierten: Prof. Dr. P. PROFOS, Institut für Regelungstechnik, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich. – Dr. V. WOHLER, Sandoz AG, Postfach, 4013 Basel.

Der Jahresbericht 1964 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, veröffentlicht in der Zeitschrift *Werkstoffe und Korrosion* 5 (1965), ist als Sonderdruck erschienen und soweit die Auflage ausreicht, kostenlos erhältlich bei der Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main 7. Der Bericht soll allen, die mit Problemen der Korrosion zu tun haben, einen Überblick über die auf diesem Gebiet geleistete Arbeit sowie Hinweise geben, an welche Stellen sich gegebenenfalls mit der Bitte um Auskünfte und Beratungen wenden können.

Meßwerterfassung, Meßwertverarbeitung, Regelung ist der Titel des soeben im Verlag Chemie, Weinheim, erschienenen Bandes 54 der *Dechema-Monographien*.

VDI-Index Technischer Zeitschriften. Die VDI-Dokumentationsstelle des Vereins Deutscher Ingenieure gibt unter dem Titel «VDI-Index Technischer Zeitschriften» eine in 200 Gruppen fachlich geordnete Literaturübersicht mit Verfasser- und Sachverzeichnis im VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, heraus. Bisher sind «VDI-Index 1961» (6144 Titel, 800 Seiten) und «VDI-Index 1962» (5653 Titel, 890 Seiten) erschienen. Die Jahrgänge 1963 und 1964 sind in Vorbereitung. – Es werden regelmäßig die wichtigsten Aufsätze aus etwa 180 technisch-wissenschaftlichen Zeitschriften des In- und Auslandes für dieses Fachdokumentation erfaßt.

Molecular Pharmacology. Im Juli 1965 erschien im Verlag Academic Press, New York und London, die erste Nummer einer neuen Zeitschrift betitelt *Molecular Pharmacology*, die von der American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics herausgegeben wird. Als Redaktor konnte Professor AVRAM GOLDSTEIN von der Stanford-Universität gewonnen werden. Dem internationalen Redaktionskomitee gehört auch Prof. Dr. W. WILBRANDT, Bern, an. Es ist eine zweimonatliche Erscheinungsweise vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt für Institute \$ 22.00 jährlich, für Einzelpersonen \$ 10.00.

Ein Preis des Journal of The Franklin Institute. Diese älteste wissenschaftliche Zeitschrift der USA – sie erscheint ununterbrochen seit 1826 – kündigt die Schaffung eines Preises in der Höhe von \$ 1000.00 an, der jährlich an den Autoren des bedeutendsten, im betreffenden Jahr in dieser Zeitschrift publizierten Artikels verliehen werden soll. Im allgemeinen wird der Preis dem Empfänger der Louis E. Levy Medal, die ebenfalls vom Franklin Institute verliehen wird, zugesprochen werden.

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

Exkursion

Freitag, den 1. Oktober 1965, nachmittags, in Dübendorf ZH

Besichtigung der Neubauten der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf

14.30 Uhr

Orientierung über Organisation und Tätigkeit der Hauptabteilungen A und B der EMPA in Dübendorf durch den Direktor der Hauptabteilung B, Prof. Dr. E. BRANDENBERGER.

Anschließend Führung in Gruppen durch die Neubauten, insbesondere Besichtigung der Laboratorien der Hauptabteilung B für die chemische und physikalisch-chemische Richtung der Materialprüfung, hierunter im besonderen von Brenn- und Treibstoffen, Schmiermitteln, Anstrichstoffen, Explosivstoffen, metallischen, anorganischen und organischen Baustoffen, Bindemitteln aller Art, Abgasen und Industriestauben. Ende etwa 17 Uhr.

Ab Zürich-Hauptbahnhof steht den angemeldeten Exkursionsteilnehmern ein Extrabus der Verkehrsbetriebe der Stadt Zürich für die Fahrt nach Dübendorf und zurück zur Verfügung:

Abfahrt Zürich-Hauptbahnhof, *Bahnhofplatz 5* (Café Turicum): 14.00 Uhr

Abfahrt Dübendorf-EMPA: 17.15 Uhr

Um 17.45 Uhr treffen sich die hiefür angemeldeten Teilnehmer zu einem Imbiß und zu einem ungezwungenen Beisammensein im Bahnhofbuffet 1. Klasse, Hauptbahnhof Zürich, 1. Etage. Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhalten eine persönliche Einladung mit Programm und Anmeldekarte. Weitere Interessenten wenden sich an das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich. — Letzter Anmeldetermin ist Dienstag, der 14. September 1965.

Der Vorstand des SChV

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 12. Mai 1965

Prof. Dr. KURT MISLOW (Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey, USA), *The Stereochemistry of Sulfoxides*

Three major problems in sulfoxide stereochemistry are: the absolute and relative configuration of optically active sulfoxides, the relation between structure and optical rotatory power of sulfoxides, and the inversion of the sulfoxide pyramid. All three problems have been investigated. The absolute configuration of menthyl *p*-iodobenzenesulfinate (I) was established by X-ray diffraction (with E. B. FLEISCHER, University of Chicago). The configurations of menthyl *p*-toluenesulfinate (II) and of I were correlated, utilizing an asymmetric synthesis of the esters from l-menthol and an excess of the corresponding sulfinyl chloride. Reaction of II with a variety of alkyl- and arylmagnesium halides by an inversion mechanism led to optically active *p*-tolyl alkyl and aryl sulfoxides of known absolute configuration. Reaction of diastereomerically enriched menthyl 1-butenesulfinate (which had been prepared by asymmetric synthesis from l-menthol and 1-butenesulfinyl chloride) with methylmagnesium bromide led to optically active methyl *n*-butyl sulfoxide of known absolute configuration. This constitutes the first preparation of an optically active dialkyl sulfoxide lacking other functionalities. The optical rotatory dispersions of the abovementioned sulfoxides were measured

and could be conveniently discussed from the viewpoint that the C_6H_5SO -moiety represents an inherently dissymmetric chromophore whose chirality determines the signs of the Cotton effects above 200 $m\mu$. Optically active sulfoxides containing aromatic nuclei may be racemized (1) thermally, by heating at temperatures near 200° (depending on the structure), (2) photochemically by irradiation (at room temperature) in the wavelength region above 285 $m\mu$, and (3) chemically, by the catalytic action of hydrogen chloride in non-aqueous solvents.

Summarized by the author

Société chimique de Genève

Séance du 28 mai 1965

G. GEISER et R. MONNIER (Université de Genève), *Remarques sur la phase η du diagramme Cu-Si*

En vue d'une étude de synthèse directe d'alkylchlorosilanes, les auteurs ont été amenés à examiner quelques points du système Cu-Si dans le domaine allant de 16 à 100% de Si à l'aide de la métallographie, de la spectrographie Debye-Scherrer et de l'ATD. Ils ont pu ainsi confirmer l'existence de trois formes allotropiques de Cu_3Si , η , η' , et η'' , les températures de transformations se situant respectivement: $\eta \rightleftharpoons \eta'$ à 558°C et $\eta' \rightleftharpoons \eta''$ à 468°C. En outre, l'étude du traitement de plaquettes polies, par du chlorure de méthyle, a montré que l'attaque commençait sur l'eutectique η'' -Si et plus particulièrement sur la phase η'' de cet eutectique.

Autoréférent

Séance du 25 juin 1965

ALBERT KIRRMANN (Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Paris, 24, rue Lhomond), *Transpositions dans le domaine des aldéhydes et substitués*

Les aldéhydes aliphatiques α substitués subissent facilement l'attaque par les réactifs nucléophiles (OH^- , RO^- , AcO^- , SH^- , RS^- , CN^- , R_2NH). La réaction peut conduire à des produits de substitution de l'halogène par le réactif. Cette substitution se réalise souvent avec les exemples ramifiés (isobutyriques), mais moins souvent avec les exemples à chaîne normale.

Une première anomalie conduit, avec les aldéhydes normaux, à des isomères cétoniques.

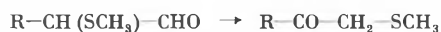


Il en est ainsi avec l'acétate de sodium et avec les amines secondaires. Les aldéhydes attendus sont instables. L'acétoxyaldéhyde, préparé par ailleurs, s'isomérise en acétoxykétone en présence d'acétate de sodium.

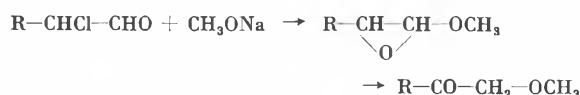


Plusieurs essais différents pour préparer des aminoaldéhydes n'ont pas permis jusqu'ici de les isoler. Il se produit une transposition spontanée en aminocétone.

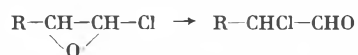
Une transposition analogue a été observée dans d'autres cas. Les méthoxyaldéhydes (préparés indirectement) et les (méthylthio) aldéhydes forment les cétones correspondantes par catalyse acide.



Une deuxième anomalie est commune aux aldéhydes ramifiés et normaux. Elle se produit avec les groupes CH_3O^- et CN^- . C'est la formation d'époxyéthers (C.L. STEVENS) ou de nitriles glycidiques.

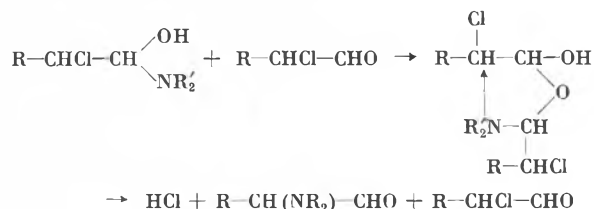


Les époxyéthers peuvent être transposés en méthoxycétone par MgBr_2 . Cette transposition a été généralisée à d'autres époxydes, préparés de façon indépendante. Les acétoxyépoxydes forment par simple chauffage des acétoxyaldéhydes, eux-mêmes transformables en acétoxycétones. Les chloroépoxydes s'isomérisent en chloraldéhydes stables.



Différents essais de préparer des aminoépoxydes ont toujours conduit aux aminocétone. On peut penser, par analogie avec les époxydes acétoxyés et chlorés, qu'il se forme préalablement les aminoaldéhydes instables. Le sens de ces isomérisations est donc différent de celui des époxyéthers, qui n'ont pas fourni des aldéhydes, mais des cétones.

Les mécanismes possibles sont complexes. Il est probable qu'il n'y a jamais substitution directe de l'halogène. L'attaque nucléophile primaire se localise sur le groupe carbonyle. Il peut ensuite se produire une transformation en époxyde, qui est quelquefois stable. Celui-ci peut s'isomériser en aldéhyde substitué, lequel se transpose en cétone substituée. Le passage par l'époxyde n'est pourtant pas obligatoire. L'étude cinétique montre que, dans certains exemples à chaîne normale, l'ordre de la réaction est deux par rapport à l'aldéhyde. On est alors obligé d'admettre un intermédiaire plus complexe, dérivant de deux molécules d'aldéhydes.



Ces expériences ont été réalisées avec la collaboration de MM. J.J. RIEHL, P. DUHAMEL, J. CANTACUZÈNE, H.I. JOSCHEK, L. VIO, F. DRUESNE et R. NOURI-BIMORCHI. *Autoréférent*

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

10. Juni 1965

IR. J. VERELST (Forschungslaboratorien, Gevaert-Agfa N.V., Mortsel-Antwerpen, Belgien), *Der Rotargo-Film*

Bei der Herstellung von Tiefdruckklischees ist die Verwendung von Pigmentpapier – einem Dichromat-Gelatine-System – die Ursache von Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit.

Es wird deshalb versucht, dieses Pigmentpapier durch ein zuverlässigeres Material, nämlich den Rotargo-Film, zu ersetzen. Es besteht aus einer ungehärteten Silberhalogenid-Emulsionsschicht, die auf abziehbare Weise auf einen maßhaltigen Filmträger vergossen worden ist.

Die lichtempfindliche ungehärtete Silberhalogenid-Emulsionsschicht besteht aus einer Mischung einer nur blauempfindlichen Emulsion mit weicher Gradation mit einer orthochromatischen Emulsion steilerer Gradation. Es wird hierdurch ermöglicht, mit gelbem Licht einen Raster mit großer Schärfe in die lichtempfindliche Schicht des Rotargo-Filmes zu kopieren, während das Halbtonbild selber mit ultraviolettem oder blauem Licht kopiert wird.

Das latente Bild wird in zwei Bädern gerbend entwickelt: Das erste Bad enthält nur die erforderliche(n) Entwickler-substanz(en), das zweite die für den Entwicklungsvorgang nötigen alkalischen Produkte. Der Grund dieser Trennung ist die Stabilität. Nach der Entwicklung des latenten Bildes wird der Rotargo-Film kurze Zeit gespült, fixiert, abermals gespült und getrocknet.

Die Emulsionsschicht wird anschließend gegen die benetzte zu ätzende Metalloberfläche angepreßt und haftet sofort stark daran. Der Träger wird durch Abziehen entfernt. Die unbelichteten und also nicht gehärteten Teile der Emulsionsschicht werden dann mittels warmen Wassers gewaschen. Nach der Trocknung wird die Metalloberfläche mit Hilfe von Eisen (III)-chlorid-Lösungen durch die erhaltene Ätzreserve geätzt.

Als wichtigste Vorteile des Rotargo-Films gegenüber dem Pigmentpapier seien erwähnt:

- Die Empfindlichkeit wird nicht durch die klimatologischen Schwankungen beeinflusst;
- der Rotargo-Film ist mehrere Jahre haltbar;
- das latente Bild ist sehr stabil, was die Durchführung einer rationellen Planung in der Kopieranstalt ermöglicht;
- es ist nicht notwendig, den Rotargo-Film sofort nach seiner Entwicklung weiterzubehandeln. In diesem Stadium kann der Film z.B. nach anderen Betrieben versandt werden;
- das Ätzen ist viel einfacher als das bei der Dichromat-Gelatine-Schicht des Pigmentpapiers der Fall ist.

Der Rotargo-Film ist sehr empfindlich, zugeordnet sich die Verwendung starker Lichtquellen erübrigt. Diese hohe Empfindlichkeit ermöglicht neue Verfahren wie z.B. den halbauto-typischen Tiefdruck mit Hilfe spezieller Kontaktraster und sogar – wenigstens für bestimmte Anwendungen – das direkte Aufrastern in der Kamera. *Autoréferat*

Sitzung vom 24. Juni 1965

R. STEIGER (CIBA Photochemie AG, Forschungsdepartement, Fribourg), *Photolyse und Entwicklung von Silberbromid-Makrokristallen*

Die ersten Versuche, die Entstehung und Entwicklung des latenten photographischen Bildes an AgBr-Makrokristallen zu untersuchen, wurden um 1949 von BOISSONNAS und von DANKOV unternommen.

Obwohl man anhand solcher Experimente nicht systematisch auf das Verhalten photographischer Schichten schließen kann, haben sie zu interessanten Erkenntnissen über die Grundlagen der photographischen Bildentstehung und -entwicklung geführt.

Bei unsern Arbeiten interessierten wir uns vor allem für den Entwicklungsvorgang an dünnen AgBr-Kristallplättchen, die am Ende eines mit einem chemischen Entwickler in Kontakt stehenden Platindrahtes elektrolytisch entwickelt wurden. Wir stellten dabei fest, daß der Entwicklungsstrom unmittelbar von der Anzahl Bromidionen abhängig ist, die den AgBr-Kristall gegen die Lösungsphase verlassen. Die Entwicklung eines einzelnen, großen Silberkorns führte uns zum Schluß, daß der Kristallabbau in unmittelbarer Nähe des Entwicklungskeimes stattfindet.

Wurde der AgBr-Kristall während der elektrolytischen Entwicklung eines großen Silberkorns belichtet, stellten wir im Moment der Belichtung einen starken Abfall des Entwicklungsstromes fest, der bis zu 50% betrug. Dabei wurde die unmittelbar vor der Belichtung beobachtete Stromstärke erst in 2 bis 20 Minuten nach der Belichtung wieder erreicht. Eine größere Anzahl experimenteller Resultate führte uns zu der Annahme, daß der Stromabfall während der Belichtung darauf zurückzuführen ist, daß die dabei entstehenden Defektelektronen einen Teil der Bromidionen daran hindern, den Kristall gegen die Lösungsphase zu verlassen.

Dabei scheint es uns wahrscheinlich, daß die Defektelektronen von Oberflächen-Bromidionen eingefangen werden (*self-trapped holes*), was zu labilen Komplexen der Form Br_2^- führen könnte. Die Tatsache, daß der beobachtete Belichtungseffekt über längere Zeit andauert, und auch die gänzliche Unterdrückung dieses Effektes durch Bromakzeptoren oder stark erhöhte Kationenlückenkonzentrationen (Cd^{++} -Dotierung des AgBr-Kristalls), stimmt mit unserer Interpretation überein.

Da die Theorien über die Entwicklung des latenten Bildes die Diffusion von Silberionen im AgBr-Kristallgitter voraussetzen, schien es uns interessant, den Mechanismus dieser Ionenwanderung bei Zimmertemperatur näher zu untersuchen. Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten wandten wir eine «Tracer-Methode» an, indem wir einen Teil der Oberflächensilberionen von AgBr-Makrokristallen durch Silber-110m-Ionen einer radioaktiven AgNO_3 -Lösung ersetzen und nach einer bestimmten Diffusionszeit die Verteilung der radioaktiven Silberionen im Kristallinnern ermittelten. Vergleiche zwischen dem Diffusionskoeffizienten der Tracer-Methode und demjenigen, den man nach der Nernst-Einsteinschen Gleichung aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen kann, ließen uns darauf schließen, daß die Silberionenwanderung im Kristallinnern durch den Zwischengittermechanismus bedingt ist, der so vor sich geht, daß ein Zwischengittersilberion ein nächstgelegenes Silberion aus seiner normalen Gitterstellung verdrängt und selbst dessen früheren Platz einnimmt. Die gute Reproduzierbarkeit der Diffusionskoeffizienten, welche bei 20°C auf drei verschiedenen AgBr-Makrokristallen erhalten wurden ($\bar{D} = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$) zeigt, daß die Silberionenwanderung in AgBr-Makrokristallen bei dieser Temperatur nicht sehr strukturaabhängig ist.

Einen weiteren Beweis für den Zwischengittermechanismus versuchten wir zu erbringen, indem wir die Wanderung der

Silberionen im AgBr-Kristallgitter unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes untersuchten.

Die Kristalle wurden nach Aktivierung ihrer Anoden- oder Kathodenseite in eine Elektrolysezelle eingebaut, und die Radioaktivität des an der Kathode abgeschiedenen Silbers wurde in Funktion der Elektrolysendauer gemessen. Am Ende des Versuches wurde die im Kristall verbleibende Radioaktivität gemessen und ihre Verteilung im Kristallinnern bestimmt. Die Beobachtung, daß beim Austausch der Anodenseite unserer AgBr-Kristalle nie eine signifikante Radioaktivität des an der Kathode abgeschiedenen Silbers festgestellt werden konnte, sowie die Verteilung der Radioaktivität im Kristallinnern zeigt, daß der Zwischengittermechanismus auch in diesem Fall für die Silberionenwanderung im Kristall verantwortlich ist. Wurde jedoch die Kathodenseite des Kristalles dem radioaktiven Austausch unterworfen, konnten wir für relativ kleine Mengen Kathodensilber beachtliche Radioaktivitäten feststellen, was auch mit dem postulierten Ionenwanderungsmechanismus übereinstimmt.

Die erwähnten Versuche wurden am Chemischen Institut der Universität Neuchâtel unter der Leitung von Herrn Professor CH. G. BOISSONNAS ausgeführt, welchem ich an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung herzlich danken möchte.

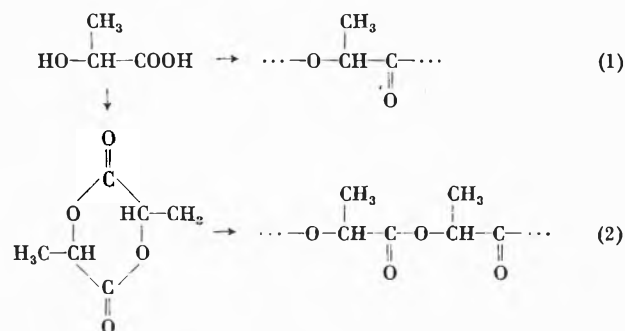
Autoreferat

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH in Zürich

3. Juni 1965

Prof. Dr. ROLF C. SCHULZ (Organisch-Chemisches Institut der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz), *Über Homopolymere und Kopolymere des L-Lactids*

Bei der Polyveresterung von Milchsäure entstehen ölige oder harzartige Produkte mit Molgewichten nicht über 500 (Gl. 1). Die ringöffnende Polymerisation von Lactid mit Hilfe ionischer Katalysatoren führt dagegen zu festen, sehr hochmolekularen Milchsäurepolyestern (Gl. 2) (Poly-lactide).



Nach KLEINE und KLEINE¹ sind zur Polymerisationsauslösung Friedel-Crafts-Katalysatoren, insbesondere Zinkchlorid oder Zinn-IV-chlorid, geeignet. TSURUTA und Mitarbeiter² beschrieben die Polymerisation mittels Diäthylzink oder Diäthylcadmium. Geht man von L-Lactid aus, so erhält man optisch aktive Polymere. Da alle asymmetrischen C-Atome in der Hauptkette die gleiche Konfiguration haben, handelt es sich hierbei um isotaktische Polymere. Die Stereoregularität beruht in diesem Fall nicht auf einem spezifischen Katalysator, sondern ist die Folge der sterischen Einheitlichkeit des Monomeren. Poly-L-lactide sind hochkristallin. Die NMR-Spektren des monomeren und polymeren L-Lactids zeigen nur das

¹ J. KLEINE und H. H. KLEINE, *Makromol. Chem.* 30 (1959) 23.

² T. TSURUTA, K. MATSUURA und S. INOUE, *Makromol. Chem.* 75 (1964) 211.

Dublett der Methylgruppe und das Quadruplett der CH-Gruppe; die Lage der Signale stimmt mit denen im Paraldehyd bzw. im Polyacetaldehyd genau überein. Vom Monomeren und Polymeren wurden in folgenden Lösungsmitteln Drehwertmessungen ausgeführt: Chloroform, Trichloräthylen, Methylchlorid, *m*-Kresol und Dichloressigsäure. Die Wellenlängenabhängigkeit der Drehwerte läßt sich beim L-Lactid in allen Lösungsmitteln, beim Poly-L-lactid aber nur in *m*-Kresol durch eine eintimerige Drude-Gleichung beschreiben. Die Lösungen des Polymeren in den Chlorkohlenwasserstoffen weisen eine anormale Rotationsdispersion auf. Auf die in Chloroform gemessene Cotton-Effekt-Kurve läßt sich die von MOFFITT und YANG für Polypeptide und Proteine vorgeschlagene Gleichung anwenden. Hieraus wird geschlossen, daß Poly-L-lactid in diesem Lösungsmittel eine Sekundärstruktur hat und vermutlich als Links-Helix vorliegt.

Durch Kopolymerisation von L-Lactid mit oxazyklischen Verbindungen läßt sich der regelmäßige Kettenaufbau so weitgehend stören, daß die Taktizität, die Kristallinität, die Drehwerte und die Schmelzpunkte ganz erheblich absinken. Erwartungsgemäß wird dabei auch die Helixbildung verhindert, und demnach verschwindet mit steigendem Komonomeren-Gehalt die Anormalität der Rotationsdispersion.

Autoreferat

1. Juli 1965

Prof. Dr. B. VOLLMERT (Technische Hochschule, Karlsruhe),
Zur Wärmebeständigkeit von Kunststoffen

1. Definition und Bestimmung der Wärmebeständigkeit. Bei der Wärmebeständigkeit von Kunststoffen muß man unterscheiden zwischen der Formbeständigkeit in der Wärme und der chemischen Beständigkeit in der Wärme. Es gibt einerseits Polymere mit relativ hohen Erweichungspunkten, wie z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylcarbazol, die schon bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C abgebaut werden und die daher – trotz ihrer hohen Erweichungstemperatur – nicht als wärmebeständig gelten können. Es gibt andererseits auch viele Polymere, deren Erweichungstemperatur (Glastemperatur) weit unter 0°C liegt, die also schon bei tiefen Temperaturen ihre Formbeständigkeit verlieren, ohne daß man solche Polymere einfach als schlecht wärmebeständig bezeichnen dürfte.

Die Formbeständigkeit von Polymeren kann man entweder durch die Glastemperatur oder aber auch durch Kennzahlen, wie Vicatzahl oder Martenszahl, kennzeichnen.

Zur Beschreibung der chemischen Wärmebeständigkeit muß man neben der Temperatur immer noch die Zeitdauer der Wärmeeinwirkung angeben, wenn die Aussage sinnvoll sein soll. Es wird vorgeschlagen, zur Charakterisierung der chemischen Wärmebeständigkeit von Kunststoffen ein logarithmisches Diagramm zu verwenden, bei dem die Beständigkeits-temperatur T gegen die Zeitdauer t der Wärmeeinwirkung aufgetragen wird (Abb. 1). Durch Extrapolation der gemessenen Kurve erhält man die Dauerwärmebeständigkeit. Der linken Hälfte des Diagramms entnimmt man die Kurzzeitbeständigkeit und der rechten Hälfte die Langzeitbeständigkeit. Beide Größen sind für die Anwendungstechnik von Interesse.

Zur Bestimmung der chemischen Wärmebeständigkeit von Kunststoffen wird häufig die thermogravimetrische Analyse herangezogen, die darin besteht, daß man ein Präparat einer stetig oder stufenweise gesteigerten Temperatur aussetzt und dabei die Gewichtsabnahme bestimmt (Abb. 2). Diese Methode sagt über die für die Praxis allein interessante Erhaltung des Gebrauchswertes bei höheren Temperaturen nichts aus, ist aber als Relativmethode für die vergleichende Überprüfung von Laboratoriumspräparaten geeignet.

Außer der Zeitdauer der Wärmeeinwirkung ist noch die Anwesenheit von Luft, Licht und Feuchtigkeit von entscheidendem Einfluß auf die Wärmebeständigkeit von Polymeren.

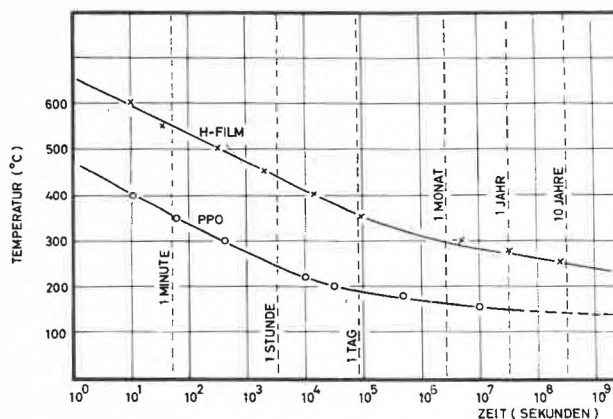


Abb. 1. Wärmebeständigkeitsdiagramm von H-Folie und PPO-Folie.
Kriterium = Versprödung (Falttest)

2. Konstitution und Wärmebeständigkeit. Für die Synthese von neuen wärmebeständigen Kunststoffen ist die Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Wärmebeständigkeit von Interesse.

Die Formbeständigkeit in der Wärme wird durch alles verbessert, was die Kettenbeweglichkeit herabsetzt: steife, voluminöse Seitengruppen, starke zwischenmolekulare Kräfte, regelmäßige Kettenstruktur (Kristallisierbarkeit), Vernetzung, Ringe in der Kette.

Für die chemische Beständigkeit in der Wärme läßt sich kein so einheitliches Strukturmerkmal wie die Kettenbeweglichkeit finden. Man hat durch Erfahrung gelernt, welche Strukturelemente sich besonders zum Aufbau von wärmebeständigen Polymeren eignen.

Danach sind drei grundsätzlich verschiedene Typen von Polymeren mit hoher chemischer Wärmebeständigkeit be-

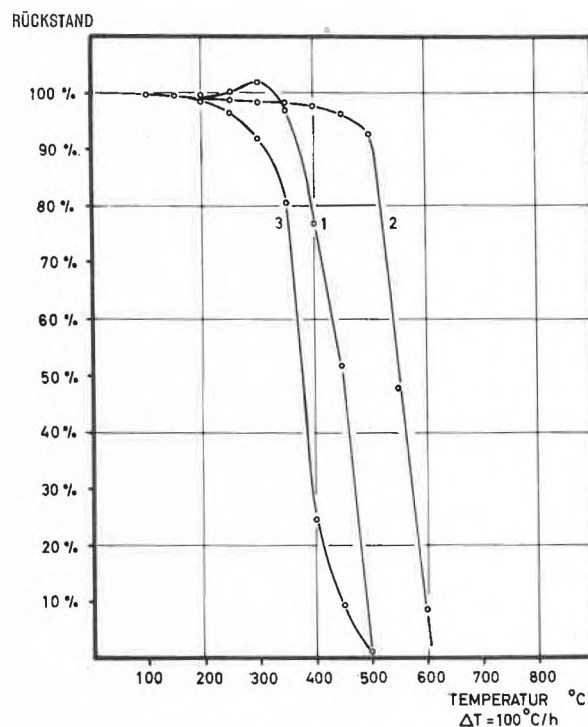


Abb. 2. Thermogravimetrische Analyse

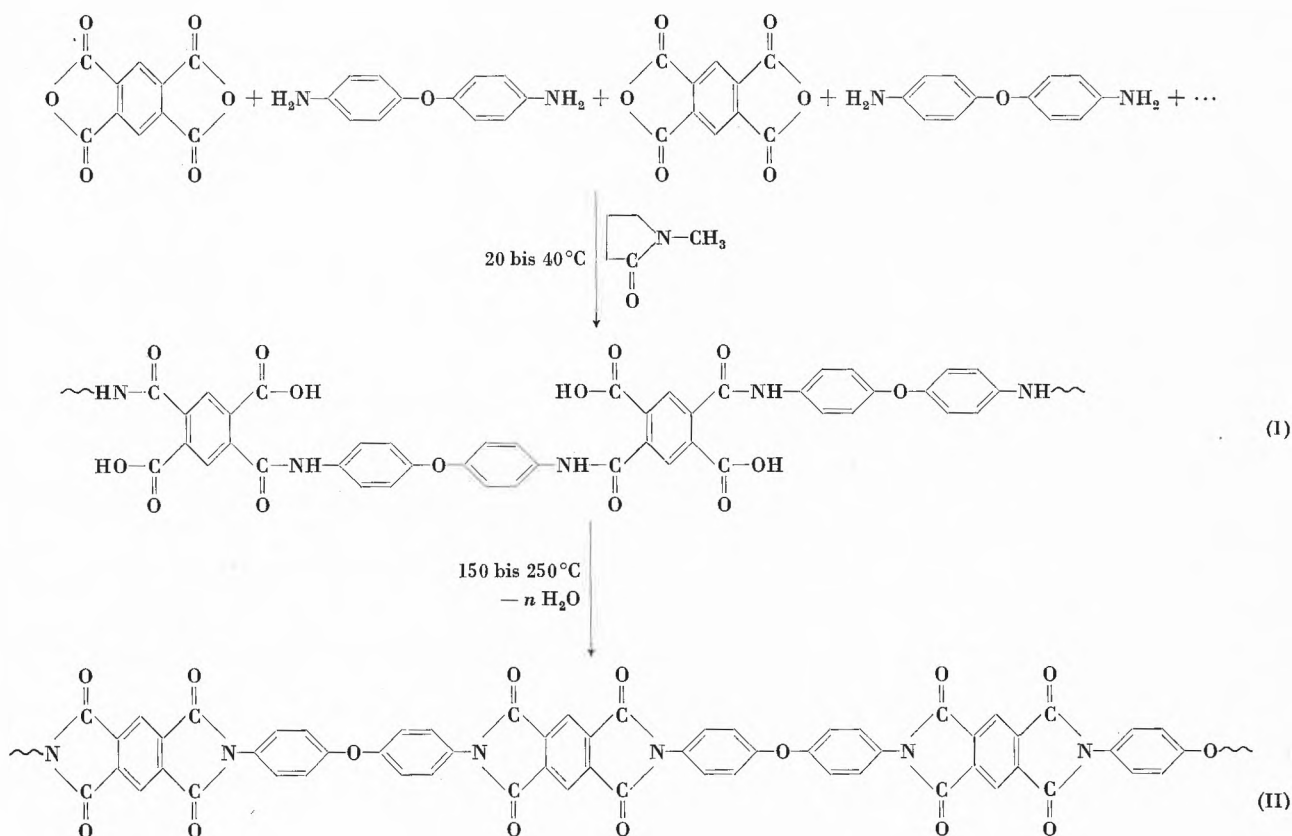
- 1 Poly-2,6-Dimethylphenylenäther (PPO)
- 2 Poly-Pyromellithimid (H-Film)
- 3 Polyterephthalsäureglykolester (Mylarfolie)

kannt: fluorhaltige Polymere (Teflon), Polymere mit Si-O-Ketten (Silicone) und Polymere mit aromatischen oder heterozyklischen Ringen in der Kette.

Vor allem die letzteren sind in neuerer Zeit in verschiedenen Forschungslaboratorien eingehend studiert worden. Wenn trotzdem bisher nur wenige Polymere dieses Typs praktische Bedeutung erlangt haben, so hat das folgende Gründe: a) Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit; b) schwer zugängliche Ausgangsstoffe, hoher Preis; c) zu niedriges Molekulargewicht.

Die Polymeren mit ringförmigen Struktureinheiten, die bereits den Weg zur technischen Anwendung gefunden haben oder aber gute Aussicht auf praktische Verwertung besitzen, sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

3. Aromatische Polyimide. Polyimide werden hergestellt durch Reaktion von Diaminen mit Tetracarbonsäureanhydriden:



Als Beispiel ist die Reaktion von Pyromellithsäureanhydrid mit 4,4'-Diaminodiphenyläther gewählt. Man erhält dabei ein Polyimid, das unter der Bezeichnung H-Film (Du Pont) bekanntgeworden ist. Zunächst entsteht bei der Reaktion eine lösliche Zwischenstufe, die Polyamidcarbonsäure (I), im Handel unter dem Namen Pyre-ML (Du Pont). Gießt man eine solche Lösung auf Bleche oder Glasplatten und verdampft das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 150 bis 250 °C, so wird gleichzeitig unter Wasserabspaltung und Ringschluß das Polyimid gebildet. Es ist auffallend, daß nur dann Präparate mit hohem Molekulargewicht erhalten werden, wenn das reine Pyromellithsäureanhydrid in fester Form in eine Lösung des Diamins eingetragen wird.

Polyimide dieses Typs besitzen nicht nur eine hervorragende Wärmestabilität (vgl. Abb. 1), sondern auch ausgezeichnete mechanische und elektrische Eigenschaften, die nicht nur bei hohen, sondern auch bei sehr tiefen Temperaturen erhalten bleiben.

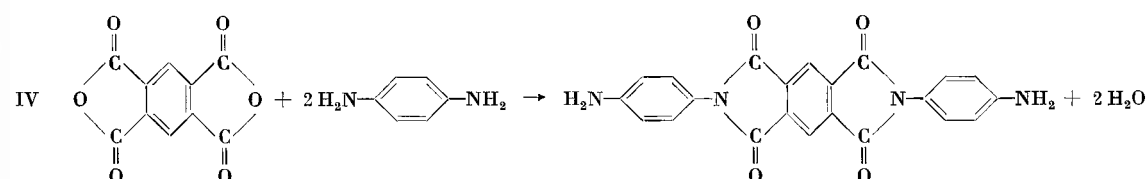
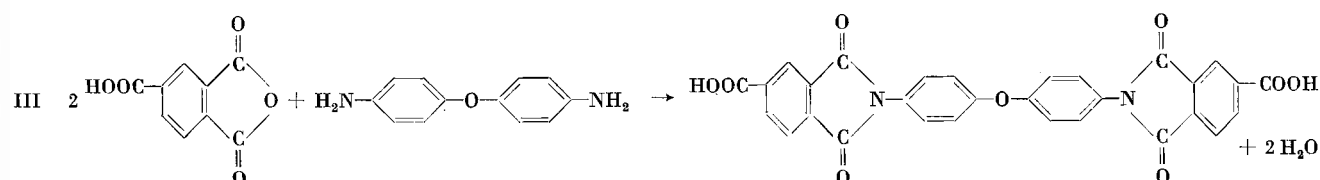
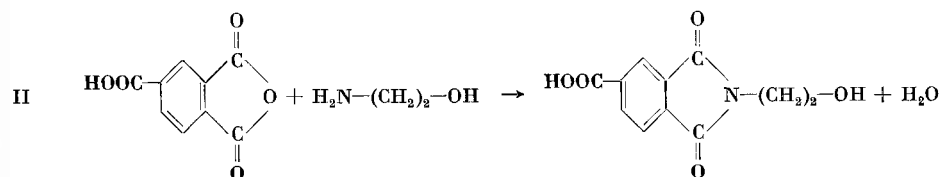
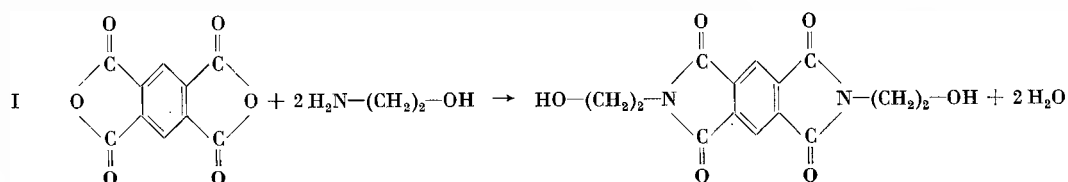
Für die Verwendung als Drahtlack ist die ungewöhnlich hohe Viskosität der Polyamidcarbonsäurelösungen insofern störend, als man nur Lösungen mit relativ geringer Konzentration (bis 15 prozentig) verarbeiten kann. Daher wurden neuerdings die Polyimide so modifiziert, daß man auch Lösungen mit höherer (bis 50 prozentiger) Konzentration herstellen kann (PI-2100, PI-2101 und PI-3301 der Firma Du Pont). Vermutlich bestehen die höherkonzentrierten Lösungen aus Vorstufen mit relativ niedrigem Molekulargewicht, die dann beim Einbrennen durch Vernetzung oder Kettenverlängerung den festen Lacküberzug liefern. In der Temperaturbeständigkeit stehen diese modifizierten Typen dem ML-Lack nur wenig nach.

Eine andere Modifikation (Polymer SP, Du Pont) gestattet die Herstellung von kompakten Formkörpern, wie Rundstäben und Platten. Aus Polymer SP hergestelltes Halbzeug hat den Namen Vespel erhalten. Polymer SP und Vespel-Teile sind

noch nicht im Handel. Man kann sich vorstellen, daß die Verarbeitung eines um 800 °C erweichenden Kunststoffes zu Preßteilen nicht gerade einfach ist. Polymer SP ist ein feines Pulver, das nach Art der Pulvermetallurgie bei hoher Temperatur und hohem Druck verpreßt wird.

4. Polyesterimide und Polyamidimide. Neben den reinen, aromatischen Polyimiden werden wahrscheinlich (besonders als Drahtlack in der Elektroindustrie) auch solche Polymere eine bedeutende Rolle spielen, die neben den Imidbindungen auch noch einen mehr oder weniger großen Anteil an Ester- oder Amidbindungen in der Kette besitzen.

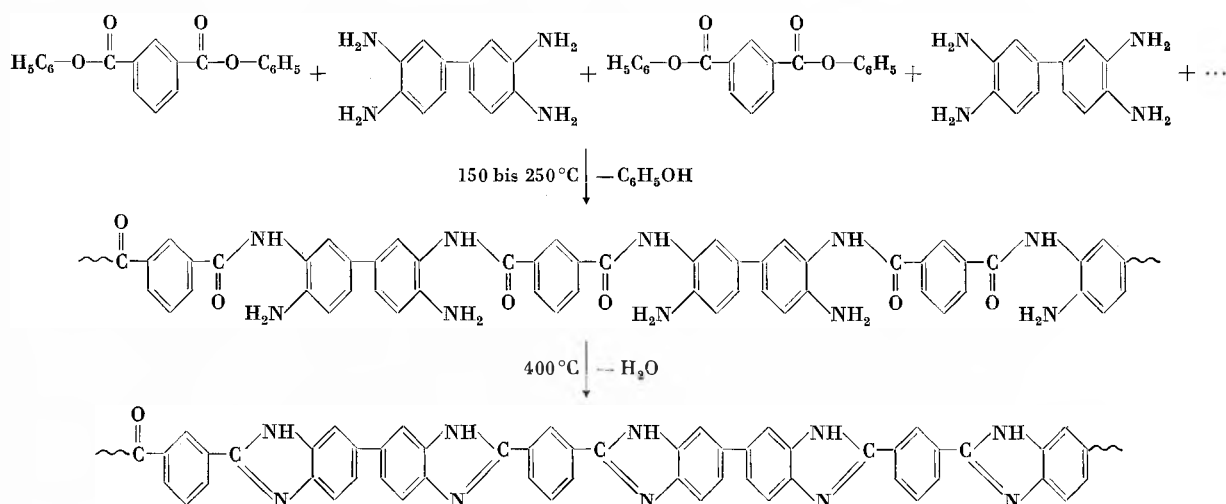
Man kann sie darstellen, indem man zunächst auf Pyromellithsäureanhydrid oder Trimellithsäureanhydrid Aminoalkohole oder Aminocarbonsäuren einwirken läßt und dann die erhaltenen Imidalkohole oder Imidcarbonsäuren untereinander oder mit anderen Dicarbonsäuren bzw. Diolen polykondensiert:



Im Handel sind derartige Polyester und Polyimide unter der Bezeichnung Terebec FH, Allobec TM (Dr. Beck & Co.), Skygard 700 (Monsanto) und Amoco AI Polymer (Amoco).

5. *Polybenzimidazole und -thiazole.* Den Polyimiden in ihrer Kettenstruktur ähnlich sind die Polybenzimidazole und Polybenzothiazole. Benötigt man zur Synthese der Polyimide Tetracarbonsäuren und Diamine, so geht man zur Herstellung der Polybenzimidazole von Tetraminen und Dicarbonsäuren aus, und zwar von den Diphenylestern der Dicarbonsäuren:

Die Polybenzimidazole sind – im Gegensatz zu den aromatischen Polyimiden – in stark polaren Lösungsmitteln, z.B. Dimethylsulfoxyd, löslich. Sie sind nur unter Ausschluß von Luft wärmebeständig, und da sie ungewöhnlich gute Haftung auf Metalloberflächen zeigen, lassen sie sich als besonders hochwertige und wärmebeständige Metallkleber verwenden. In Form einer verbindenden Klebschicht zwischen zwei Metalloberflächen ist das Polymere dem Angriff des Luftsauerstoffs weitgehend entzogen.



Unter der großen Anzahl der von MARVEL und Mitarbeitern hergestellten Polybenzimidazole hat das aus Isophthalsäure und 3,3'-Diaminobenzidin zunächst die besten Aussichten auf technische Verwertung (Imidite der Firma Narmco).

6. *Aromatische Polyäther.* Wie man aus der Strukturformel des H-Film-Polyimids ersehen kann, sollten aromatische Polyäther eine ausgezeichnete Temperaturbeständigkeit besitzen. Nun ist zwar Polyphenylenäther selbst (ebenso wie Poly-

phenylen) in allen Lösungsmitteln unlöslich und daher nicht zu verarbeiten; ein Derivat aber, der Poly-2,6-dimethylphenylenäther, den man durch oxydative Kuppelung von 2,6-Dimethylphenol mit Sauerstoff leicht herstellen kann, ist löslich und bildet Folien von hervorragender Festigkeit (bekannt unter dem Namen PPO, General Electric).

Poly-2,6-Dimethylphenylenäther hat – verglichen mit Polyimiden – wider Erwarten keine besonders gute Wärmebeständigkeit. Wie aus dem Diagramm in Abb. 1 hervorgeht, verlieren Poly-2,6-dimethylphenylenäther-Folien bereits nach wenigen Stunden bei 200°C ihre ursprüngliche Festigkeit und Zähigkeit so gut wie vollständig. Die Versprödung ist wahrscheinlich die Folge von bei hohen Temperaturen eintretenden Vernetzungsreaktionen. Es wurde nämlich beobachtet, daß die Folien beim Erhitzen unlöslich werden. Wie die thermogravimetrische Analyse zeigt (Abb. 2), findet beim Erhitzen an der Luft zunächst eine Gewichtszunahme statt, die auf Oxydationsvorgänge hinweist. Die Versprödung findet indessen nicht nur beim Erhitzen an der Luft, sondern auch unter Stickstoff statt, wenn auch merklich langsamer.

Dieses Beispiel des Poly-2,6-dimethylphenylenäthers demonstriert, daß für die Wärmebeständigkeit von Polymeren die Bindungen in der Kette nicht allein bestimmend sind, sondern daß vielmehr auch Seitengruppen an der Kette die Wärmebeständigkeit beeinflussen können.

Überblick. Wenn man die Polymeren auf ihre Wärmebeständigkeit hin vergleicht, kann man leicht drei Gruppen von Polymeren unterscheiden:

1. Thermoplasten, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Polymethacrylsäuremethylester, Polyvinylcarbazol, Polyacrylester, Polyvinylester, Polyvinyläther, Polyäthylen, Polypropylen, Polyformaldehyd und die Polyamide, deren Dauerwärmebeständigkeit unter 100°C liegt,
2. Polyterephthalsäureester, Polybisphenol-A-carbonat, Poly-2,6-dimethylphenylenäther und Polykondensate aus Bischlormethylphenylenoxyd von Doryltyp mit einer Dauerwärmebeständigkeit von 130 bis 140°C,
3. die Gruppe der Polysiloxane (Silicone), deren Dauerwärmebeständigkeit um 200°C liegt, und
4. die aromatischen Polyimide und Polytetrafluoräthylen, deren Dauerwärmebeständigkeit bei 250°C liegt.

Gemessen an der Wärmebeständigkeit von Metallen, Glas und Porzellan erscheint eine Dauerwärmebeständigkeit von 250°C gering, gemessen an der Wärmebeständigkeit der übrigen Kunststoffe dagegen, ist sie bereits ein großer Fortschritt.

Autoreferat

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Generalversammlung vom 1. und 2. Juli 1965

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hielt diesmal ihre Generalversammlung in St. Gallen im Kongreßhaus, Schützengarten und in Wattwil ab. Sie stand unter der Leitung ihres Präsidenten, Fürsprech E. JUNOD, Generaldirektor, Basel. An Gästen und Mitgliedern fanden sich etwa 240 Teilnehmer ein. Als Ehrengäste nahmen außerdem noch Mitglieder der Behörden von Stadt und Kanton St. Gallen an der Veranstaltung teil. Der Hauptvortrag der Tagung wurde von Prof. Dr. A. LABHARDT von der Universität Neuenburg gehalten. Die diesjährige Tagung der Gesellschaft war den Themen Forschung und Ausbildung des Nachwuchses an den schweizerischen Hochschulen gewidmet.

Präsident JUNOD ließ die Tagungsteilnehmer willkommen und ergriff dann das Wort zu einer Begrüßungsansprache. Der Gegenstand seiner hochaktuellen Ausführungen war die For-

schung: – Die Forschung, ein Schlüssel zur Zukunft, habe in unaufhaltsamem Erkenntnisdrang sehr weite Horizonte eröffnet. Sie sei Weltgespräch geworden. Man definiere heute Grundlagenforschung, welche sich ohne kommerzielle Absichten um neue Erkenntnisse bemühe, und Zweckforschung, die wohl das gleiche Ziel habe, aber auf kaufmännischen Überlegungen basiere. Wörtlich führte Präsident JUNOD über die Forschung in der Schweiz aus: «Unser Land, dessen wertvollster Rohstoff vielleicht die Matière grise, das produktive Denken seiner Bürger, ist, kann es sich nicht leisten, die Forschung zu vernachlässigen.» Ein erster großer Schritt, dem entgegenzuwirken, liege in der Tätigkeit des Schweizerischen Nationalfonds. So habe dieser seit seines 12-jährigen Bestehens bis 1964 148 Millionen Franken für Grundlagenforschung ausgegeben, wovon 50 Millionen Franken auf die Kernforschung entfielen. Der Schweizerische Nationalfonds ist aus der Initiative von Professor VON MURALT hervorgegangen, unter dessen überlegener Führung er auch stehe. Die Schaffung dieser Institution sei eine weise und weitblickende Tat. JUNOD weist dann auch auf die nicht minder großen Leistungen der schweizerischen chemischen Industrie an die Gesamtausgaben der schweizerischen Forschung hin, die nach Professor FUETER 200 Millionen betrage; das sei etwa ein Drittel der gesamten Forschungsausgaben (650 Millionen) der Schweiz. Wenn man die Forschungskosten der schweizerischen chemischen Industrie im Ausland hinzuzähle, so liege der Betrag, den unsere chemische Industrie für die Forschung ausgibt, bei einer halben Milliarde. Die Schweiz befinde sich mit ihren 1,7% des Volkseinkommens für Forschung zwar in der gleichen Größenordnung wie die USA, Japan und einige europäische Staaten, aber unsere Rohstoffarmut verlange eine vermehrte Kompensation durch Ideenreichtum und Erfindergeist. JUNOD führte dann weiter aus, daß die Anpassung unserer Hochschulen und ihrer Lehrtätigkeit ein dringendes Forderung sei. In seinen weiteren Ausführungen setzte er sich noch mit Staat und Forschung, Eingriffen durch den Staat und den internen Konflikten des Staates auseinander und ging dann zum Schluß auf die Verhältnisse zwischen Staat und Forschung in der Schweiz ein. Wörtlich führte Präsident JUNOD gegen Schluß seiner Ansprache aus: «Mir als einem überzeugten Verfechter der Privatinitiative und einer liberalen, auf den freien Wettbewerb gegründeten Wirtschaft, die meiner Ansicht nach eine der stärksten Triebfedern unseres Systemes darstellt, mir will scheinen, die Privatwirtschaft müßte alles daran setzen, die Führung ihrer Zweckforschung und Entwicklungsarbeit in der Hand zu behalten.»

Im Anschluß an die Begrüßungsansprache erfuhren die Traktanden und ihre Behandlung eine diskussionslose Genehmigung durch die Generalversammlung. (Über den Jahresbericht 1964 findet sich ein Bericht in der *Chemischen Rundschau* 13 vom 24. Juni 1965.) Hierauf hielt Prof. Dr. A. LABHARDT, Präsident der eidgenössischen Expertenkommission für Fragen der Hochschulförderung, seinen Vortrag unter dem Titel: «*Vers une politique universitaire à l'échelle de la nation*», der hier wegen seiner hohen Aktualität auszugsweise wiedergegeben sei:

Wenn man heute viel von der Beschleunigung der Geschichte spreche, so sei diese besonders in der Wissenschaft und der sich anschließenden technischen Anwendung verwirklicht. Z. B. liege zwischen den Vorgängen, welche der Photographie zugrunde liegen und der Photographie selbst eine Zeitspanne von 102 Jahren, 56 Jahre beim Telephon, 35 Jahre beim Rundfunk, 14 beim Fernsehen, 6 bei der Uranbombe und 5 beim Transistor. Diese Zahlen vermitteln einen Begriff von dem zunehmenden Einsatz an menschlichen und finanziellen Mitteln im gewaltigen wissenschaftlichen und technischen Wettbewerb zwischen den Ländern. Professor LABHARDT zitierte dann den französischen Minister PALEWSKY, welcher an einer Tagung der OCDE «Über Wissenschaft und Parlament» in Wien unter anderem die bedeutungsvollen Worte sprach: «Eine Politik

der wissenschaftlichen Forschung ist für die Unabhängigkeit unerlässlich. Ich spreche von der Unabhängigkeit im weitesten Sinne des Wortes, d.h. von der Möglichkeit, die ein Land besitzt, seine Chancen zu bewahren, seine Stimme bei der Behandlung der Weltprobleme zu erheben, seine eigene Wesensart zum Ausdruck zu bringen ...»

Um in diesem Wettbewerb bestehen zu können, sei es im besonderen für ein kleines Land erforderlich, eine Auswahl zu treffen, die auf nationaler und internationaler Ebene eine bestimmte Koordinierung der Anstrengungen voraussetze, so führte Professor LABHARDT weiter aus. Ganz in dieser Richtung wirke der Schweizerische Nationalfonds. Andererseits müßten die Universitäten lernen, langsam die Kantonsgrenzen zu überwinden, um zu einer umfassenden Betrachtungsweise zu gelangen.

Es gebe, so bemerkte Professor LABHARDT weiter, in der Schweiz noch keine eigentliche Wissenschaftspolitik, welche den höheren Landesinteressen, wie auch der besonderen Struktur unseres Bundesstaates, gerecht würde. Es darf daher die vom Bundesrat beschlossene Einsetzung eines Schweizerischen Forschungsrates als ein entscheidender Fortschritt gebucht werden.

Sodann kam der Vortragende auf die gemeinsamen Hochschulprobleme des Auslandes und der Schweiz zu sprechen. In der Wissenschaftspolitik stellen die Hochschulen den wichtigsten Faktor dar, und zwar nicht nur die naturwissenschaftlichen Fächer, sondern letzten Endes alle Fakultäten, denn es gehe darum, dem «Homo sapiens» seine schöpferische Kraft zu bewahren.

Die Beschleunigung des Geschichtsablaufes, von der Professor LABHARDT eingangs sprach, spiegle sich einmal in einer außerordentlichen Vermehrung der Zahl der Studierenden wider. Dies gehe auf die zivilisatorische Entwicklung zurück, von der man sage, sie brauche immer weniger Arme und immer mehr Köpfe. Hörsäle und Laboratorien seien zum Bersten gefüllt¹. Andererseits fordern Lehre und Forschung immer mehr kostspielige Mittel und Apparate sowie Spezialbibliotheken. Unter diesem doppelten Einfluß werden in allen Ländern gewaltige finanzielle Anstrengungen gemacht. Auch die Schweiz könne dieser allgemeinen Entwicklung nicht ausweichen. Unsere besonderen Schwierigkeiten liegen aber in der föderativen Struktur unseres Staates.

Auf die Hochschulprobleme der Schweiz übergehend, führte Professor LABHARDT an, daß 1952/53 15 624 Studierende unsere Hochschulen besuchten, während sie zehn Jahre später bereits auf 25 659 angestiegen waren. Für 1975 werden 53 000 Studierende vorausgesagt. Neben der Zunahme der Hörerzahlen spielt die Entwicklung der Forschungs- und Lehrmethoden eine große Rolle. Es gelte im vermehrten Maße der Grundsatz von der *Einheit der Lehre und Forschung* an den Hochschulen, die besonders im Zwiegespräch zwischen Lehrer und Schüler, der Arbeit in Gruppen, mit einem Wort in der gemeinsamen Forschung ihren Ausdruck findet. Dazu braucht es einmal Raum. So hat die Eidgenössische Expertenkommission für Fragen der Hochschulförderung (im folgenden kurz Kommission genannt) den zusätzlichen Raumbedarf von heute bis 1975 für die Gesamtheit unserer Hochschulen auf 10,25 bis 11 Millionen m³ geschätzt. Die Schaffung neuer Bauten und moderner Einrichtungen genügen indessen allein nicht. Es müssen die Personalbestände entsprechend erhöht werden: um 68% für den Lehrkörper, um 87% für die wissenschaftlichen Mitarbeiter und um 109% für die administrativen und technischen Mitarbeiter. Ferner müssen, so führte der Präsident der Kommission weiter aus, die Besoldungen an den einzelnen Hochschulen aufeinander abgestimmt werden, und zwar unter Berücksichtigung dessen, was in der Privatwirtschaft bei postgleicher Verantwortung bezahlt werde. Man könne heute

anständigerweise nicht mehr an die Opferbereitschaft der Wissenschaftler und ihrer Mitarbeiter appellieren, um ihnen Existenzbedingungen zu verweigern, die in anderen Berufen als selbstverständlich betrachtet werden. Die Revision der Besoldungen sei auch wegen der Nachwuchskrise unerlässlich, worauf auch die Berichte HUMMLER und SCHULZ hingewiesen haben.

Die schweizerischen Aufwendungen für das Hochschulwesen müßten schrittweise steigen, um, beginnend mit 1975, einen jährlichen Beitrag von etwa einer Milliarde Franken zu erreichen. Bis 1975 sollte nämlich die Phase der Ausdehnung abgeschlossen sein. Für 1963 belaufen sich die Ausgaben auf 252 Mio. Franken. Es bleibt also noch ein langer Weg bis zu dem für 1975 veranschlagten Betrag von 800 Millionen. Nach Ansicht der Kommission käme eine Finanzierung auf der Grundlage eines interkantonalen Konkordates nicht in Frage, weil sich viele rechtliche und praktische Schwierigkeiten auf-türmen würden. Hingegen sei der Weg über Bundesbeiträge leichter und wirksamer, denn Artikel 27 der Bundesverfassung läßt die Möglichkeit zu, die Nichtuniversitätskantone am Aufwand für den Hochschulunterricht teilnehmen zu lassen.

Professor LABHARDT zitierte sodann die allgemeinen Grundsätze, die nach Auffassung der Kommission für die Bundesbeiträge an die kantonalen Universitäten maßgebend sein sollten. Die Anwendung dieser Grundsätze führe zu einer stufenweisen Zunahme der Bundeshilfe, die 1975 bis auf 400 Millionen Franken (= 50% der Gesamtaufwendungen für die Hochschulkantone) ansteigen würde, wobei dann die Kantone die andere Hälfte zu tragen hätten. Der Vortragende erörterte in der Folge die Vorschläge für die Ausführungsmaßnahmen, welche natürlich die Vorbereitung eines Bundesgesetzes voraussetzen. Da die Ausarbeitung einer Vorlage viel Zeit beanspruchen würde, hat die Rektorenkonferenz eine Übergangslösung vorgeschlagen, die zur Zeit geprüft wird. Alle Maßnahmen und Gesichtspunkte müßten von den Grundsätzen der Autonomie der Hochschulen und der Souveränität der Kantone ausgehen.

Personalknappheit und begrenzte finanzielle Mittel zwingen aber dazu, ein Programm der Koordinierung zwischen den Hochschulen aufzustellen. Eine gewisse *Koordination* sei auf dem Gebiete der *Forschung* leichter durchführbar. Das heiße nicht, daß dem Forscher gewissermaßen ein Staatsprogramm auferlegt würde, wohl aber sei an eine Koordination der technischen Mittel zu denken, um kostspielige Doppelspurigkeiten zu vermeiden. Schwieriger sei eine *Koordination der Lehre*, welche man nur für den Post-grade-Unterricht oder für sogenannte Randfächer, wie z.B. die Assyriologie, ins Auge fassen könnte.

Eine Koordination im Rahmen der Bundesunterstützung sei etwa auf zwei Wegen denkbar, entweder auf einer «*Koordination von oben*», wo der Bund Bedingungen stelle, oder auf einer «*Koordination von unten*», die von einer Verständigung der Universitäten und Universitätskantone unter sich ausgehe. Nach Meinung des Vortragenden sollte der Bund seine Bedingungen vertrauensvoll auf ein Minimum beschränken, um den Kantonen Gelegenheit zu geben, unter sich wirk-same Vereinbarungen treffen zu können.

Die Hochschulpolitik muß sich gleichzeitig regional und national im Rahmen einer umfassenden, harmonischen und dem Landesinteresse entsprechenden Betrachtungsweise herausbilden. Dann werde man wirklich von einer Hochschulpolitik auf nationaler Ebene sprechen können. Mit diesen Worten schloß Professor LABHARDT seinen bedeutungsvollen Vortrag.

Den Abschluß der ersten Hälfte der Veranstaltung bildete ein gemeinsames Nachtessen. Anderntags fand eine Werkbesichtigung bei der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil, statt. Die Tagung schloß mit einem Besuch der INRESCOR (International Research Corporation) in Schwerzenbach (vgl. *Chimia* 18 [1964] 225).

H. Schaltegger

¹ Kann z.B. für Bern voll bestätigt werden. (Der Referent.)

Economie Wirtschaft Economía

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1965, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1965	Total Jan.-Mai 1965	Mai 1964	Total Jan.-Mai 1964	Mai 1965	Total Jan.-Mai 1965	Mai 1964	Total Jan.-Mai 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3340	15692	2798	14135	16231	74649	12979	66127
Organische chemische Erzeugnisse	29	67785	324118	46476	269728	43839	225243	37359	186143
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	48597	220415	38738	184546	7279	37573	5982	34025
Düngemittel	31a	86	935	242	1127	5390	16968	5934	16053
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	52913	264314	43942	253644	12065	57721	9424	47898
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11836	49797	7814	36917	5713	25934	4150	22056
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4557	23180	3799	22139	3589	17579	3013	14945
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	600	2692	586	3423	1206	6829	1321	5337
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	215	1227	162	977	361	1717	430	1802
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	15	94	5	35	356	1967	295	1890
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	15199	70402	9086	61222	8679	39493	5938	30726
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	12913	57229	9663	49907	24324	116474	18700	99285
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3179	16791	3421	18236	18548	78379	17404	79347
Total		221235	1046886	166732	916036	147580	700526	122929	605634

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:

+ 32,7 % + 14,3 %

+ 20,0 % + 15,7 %

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 1510.01, 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

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1965, kumulativ für Januar - Mai 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1965	Mai 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1964
Maschinen und Apparate	232 899	22,3	1 096 258	203 448	23,4	1 030 149
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	65 343	6,3	292 419	44 761	5,1	249 096
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	44 281	4,2	211 684	37 879	4,4	189 959
Diverse Fahrzeuge	4 834	0,5	25 506	6 023	0,7	26 188
Diverse Metalle	66 227	6,3	307 158	48 471	5,6	246 679
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	41 262	4,0	192 219	37 031	4,3	140 677
Uhren	145 272	13,9	650 024	130 281	15,0	587 802
Chemische Erzeugnisse	221 235	21,2	1 046 886	166 732	19,2	916 036
Textilien*	96 864	9,3	531 616	84 974	9,8	503 715
Erzeugnisse übriger Industrien	124 785	12,0	614 119	108 496	12,5	552 688
Total	1 043 002	100,0	4 967 889	868 096	100,0	4 442 989

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 20,1 %

+ 11,8 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Mai 1965	Mai 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Mai 1964
Maschinen und Apparate	143 500	10,8	684 597	144 209	11,9	732 425
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	58 719	4,4	287 200	49 525	4,1	260 624
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	25 214	1,9	126 627	21 442	1,8	113 190
Diverse Fahrzeuge	138 383	10,5	643 712	120 562	10,0	715 210
Diverse Metalle	155 900	11,8	831 746	129 505	10,7	680 644
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	40 186	3,0	205 641	36 555	3,0	170 215
Uhren	7 598	0,6	30 289	4 546	0,4	22 615
Chemische Erzeugnisse	147 580	11,2	700 526	122 929	10,1	605 634
Textilien*	111 997	8,5	632 492	103 383	8,5	633 592
Erzeugnisse übriger Industrien	493 324	37,3	2 336 518	478 644	39,5	2 422 354
Total	1 322 401	100,0	6 479 348	1 211 300	100,0	6 356 503

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 9,2 %

+ 1,9 %

* Ohne Position 5910.01

Uruguay

Die bis zum 15. Juni 1965 von der Zentralbank verfügte Einfuhrsperre wurde inzwischen wie folgt wiederaufgehoben: ab 16. Juni 1965 für Arzneimittel, für Rohstoffe je nach Bedarf ab 16. August 1965, für noch nicht spezifizierte Importwaren ohne oder mit 30 % Aufschlag ab 16. September 1965 und übrige Importwaren ab 16. Oktober 1965.

Rhodesien

Handelsreisende und Handelsvertreter, die in Rhodesien für in- und ausländische Handelsgesellschaften oder Einzelunternehmen eine Vertretung übernehmen wollen, bedürfen einer entsprechenden Lizenz, sofern der Vertretene nicht schon die Erlaubnis besitzt, in Rhodesien Waren zu verkaufen oder Bestellungen aufzunehmen. Die Genehmigungspflicht stützt sich auf Artikel 233 der Licence Control Act. Die Lizenz ist beim Zollbüro der Grenzstation oder beim zuständigen örtlichen Licence Office zu beantragen.

Syrien

Die staatliche Außenhandelsgesellschaft SIMEX (Société d'Import-Export du Secteur Public) wurde durch Verordnung Nr. 287 des Wirtschaftsministeriums vom 20. Mai 1965 von der Verpflichtung befreit, im Rahmen der Einfuhrformalitäten ein Vorausdepot zu stellen.

Argentinien

Gemäß Zirkular Nr. 230 der Zentralbank wurde die Einfuhr von Rohstoffen und Medikamenten, die in der Veterinärmedizin verwendet werden, von der Stellung des 75prozentigen Depots befreit. Für diese Befreiung ist ein Zertifikat des Staatssekretariats für Landwirtschaft erforderlich. Sie gilt nicht für Vorauszahlungen und Devisenterminkäufe. Die Zertifikate werden nur erteilt, wenn die Rohstoffe und Medikamente sofort dem Verbrauch zugeführt werden und nicht der Lagerhaltung dienen. Die Zahlung darf nicht vor Ablauf von 180 Tagen nach Verschiffung erfolgen.

Ferner wurde laut Zirkular Nr. 234 vom 9. Juni 1965 die Aufhebung der Vorausdepots für die Einfuhr von Rohstoffen verfügt, die in einer besonderen Warenliste aufgeführt sind. Diese Liste enthält u. a. alle wichtigen Grundchemikalien, die im Lande nicht hergestellt werden. Die Befreiung von der Depotpflicht ist mit einem Zertifikat des Industriesekretariats bei der Einfuhr nachzuweisen. Das Zertifikat wird nur erteilt, wenn es sich um Rohstoffe für den industriellen Verbrauch handelt, das Zahlungsziel mindestens 180 Tage nach Verschiffung beträgt und nachgewiesen wird, daß im Einzelfall nicht mehr als 20 % mehr gekauft wurde, als dem Vierteljahresdurchschnitt 1964 entspricht.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft
für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Von L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL. Second Edition. XVIII + 754 Seiten. Special Publication No. 17 of The Chemical Society, London 1964. Gebunden £8.-. – Dieses Tabellenwerk ist in der vorliegenden Neuauflage wesentlich erweitert worden und gegenüber den zwei dünnen Bändchen der ersten Auflage von insgesamt 236 Seiten auf 754 Seiten angewachsen. Dies weist deutlich auf die enorme Entwicklung hin, welche die quantitative Untersuchung der Metallkomplexe in Lösung in den letzten Jahren erfahren hat. Die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe von 80 anorganischen Liganden und von über 1000 organischen Liganden

werden berücksichtigt. Zu begrüßen ist die Aufnahme des Elektrons als Ligand, d. h. der Redoxgleichgewichtskonstanten. – Leider hat durch die Änderung der Anordnung der einzelnen Tabellen im 2. Teil gegenüber der ersten Auflage die klare Darstellung der Stabilitätskonstanten bei den organischen Liganden etwas gelitten. Als Mangel wird auch die unkritische Aufnahme der Literaturangaben empfunden, d. h. das Tabellenwerk enthält vielfach Angaben, die einer näheren Prüfung kaum standhalten, und deshalb ist dem Laien in der Benützung Vorsicht empfohlen. Besonders im organischen Teil sind zudem Druckfehler und unrichtige Wiedergaben von Zahlen er-

kenntlich. So ist die Angabe der Reaktion über die Komplexbildung von Cd^{2+} mit *trans*-Piperazin-2,3-dicarbonsäure (S. 512) $\text{CdCl}_2 \cdot x + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{CdL} + x\text{Cl}^-$ irreführend, da diese Messungen in 0,1 M KCl ausgeführt wurden und für alle dort angeführten Metallionen (Hg^{2+} , Pb^{2+} usw.) die Chlorokomplexbildung zu berücksichtigen ist. Es ist auch unklar, wie die Komplexbildung mit Ag^+ in diesem chloridhaltigen Medium untersucht wurde (Schwerlöslichkeit des AgCl). Weiter werden in den Tabellen drei Arbeiten über die Komplexbildung von Tl (III) mit EDTA zitiert (S. 640). Tatsächlich betrifft aber das Zitat 56 Sb das In^{3+} , das Zitat 57 B das einwertige Thallium, und in der dem Zitat 60 Bb zugrunde liegenden Arbeit fand eine pH-Methode Verwendung, was bei Tl (III) kaum zulässig ist. In anderen Fällen wurden die Gleichgewichtskonstanten der Hydrogen- und Hydroxo-Komplexe nicht richtig wiedergegeben (z. B. Liganden 688, 836 und 997). – Auch in der Drucklegung haben sich recht häufig Fehler eingeschlichen. Zum Beispiel Cannon statt Cannan (S. 368), Peczkok statt Pecsok (S. 374), Yasada statt Yasuda (S. 410), Mattell statt Martell (S. 589), Glaschka statt Flaschka (S. 730) usw. – Trotz dieser wenigen Mängel und Ungenauigkeiten ist das Tabellenwerk sowohl für den Anorganiker wie auch für den Biochemiker unentbehrlich. G. Anderegg

Introduction à la physique et à la chimie nucléaire. Par B. G. HARVEY, traduit de l'anglais par J. VALENTIN. X + 350 pages. Dunod, Editeur, Paris 1964. Relié. – Depuis plusieurs années, la maison d'éditions Dunod de Paris fait un gros effort pour mettre à disposition des lecteurs francophones des volumes de qualité, traduits d'ouvrages écrits en langues anglaise ou allemande. Elle nous offre aujourd'hui la traduction française du livre de B. G. HARVEY (Prentice Hall, Inc.), préfacée par le Prof. J. TEILLAC, Directeur de l'Institut du Radium de l'Université de Paris. Comme le remarque très justement l'auteur, dans la préface de l'édition anglaise, l'étude du noyau de l'atome, même à un niveau élémentaire, ne saurait éviter de se baser sur la mécanique quantique; c'est pourquoi le premier chapitre introduit cette théorie, dont il ne présente d'ailleurs qu'un strict minimum. De manière générale, l'appareil mathématique utilisé est du niveau des mathématiques générales, donc accessible aux étudiants en sciences débutants. La première partie du livre traite des propriétés principales du noyau et des radiations qu'il émet: radioactivité, stabilité nucléaire, spin et moments nucléaires, structure du noyau, rayonnement γ , désintégration α , désintégration β , réactions nucléaires, fission, interaction du rayonnement avec la matière, sont les titres des chapitres 2 à 11; il s'agit essentiellement d'une présentation descriptive des phénomènes, fort claire, qui constitue une excellente base de départ pour une étude avancée ultérieure. La seconde partie de l'ouvrage est consacrée à l'exposé des méthodes expérimentales: étude des détecteurs, des accélérateurs de particules et des réacteurs, des appareils à déviation magnétique, des techniques chimiques, de la radioprotection (chapitres 12 à 16). Le livre est complété par plusieurs tables: constantes physiques utiles, facteurs de conversion, excès de masse atomique, quelques valeurs des spins nucléaires, ainsi que par un grand tableau encarté, 6^e édition (1962), de la table des noyaux atomiques établie par le Knolls Atomic Power Laboratory. L'ouvrage est abondamment illustré et documenté et contient l'énoncé de nombreux problèmes. Enfin, il faut noter la présentation très soignée de l'édition française. – L'ouvrage peut être recommandé comme une solide introduction à la physique nucléaire; il sera ainsi utile, aussi bien aux étudiants et futurs chercheurs dans cette science, qu'à tous ceux qui désirent acquérir les bases nécessaires pour aborder avec succès les disciplines connexes telles que la radiochimie, la chimie des radiations, la radiobiologie, et les nombreuses applications, scientifiques, techniques ou médicales, des radiations ionisantes et de l'énergie nucléaire. P. Lerch

Thermodynamique chimique. Par D. H. EVERETT. XX + 252 pages. Dunod, Paris 1965. Broché 26 F. – Il s'agit de la traduction française de l'ouvrage: «An introduction to the study of chemical thermodynamics», paru chez Longmans, Green et Co. à Londres. Dans cet ouvrage, l'auteur, D. H. EVERETT, professeur de chimie-physique à l'Université de Bristol, a délibérément rompu avec la tradition classique d'enseignement de la thermodynamique. Désireux de rendre attrayante au débutant cette discipline abstraite, et d'en faciliter ainsi l'assimilation, il a résolument commencé par l'examen d'applications de la thermodynamique à la physique et à la chimie et renvoyé en fin d'ouvrage l'étude des principes. L'avantage certain d'une telle présentation est de mieux doser l'effort demandé à l'étudiant, en passant graduellement du concret à l'abstrait, donc du simple au plus difficile. Cette manière de faire est-elle compatible avec la rigueur sans laquelle l'étude de la thermodynamique perd la majeure partie

de son intérêt? Chez le débutant surtout, l'implantation d'idées inexactes est dangereuse, car elle risque de compromettre sérieusement le travail ultérieur: ainsi, aucune excuse ne saurait justifier la présentation d'un exposé facile à assimiler, parce qu'approximatif. L'auteur l'a fort bien compris et s'est donné beaucoup de peine pour éviter ce travers. Dans l'exposé des premiers chapitres, il fait appel à des analogies mécaniques, puis à des représentations graphiques, avant de passer à un raisonnement plus quantitatif, sous forme algébrique. L'auteur s'est attaché à présenter les notions de base de manière à préparer l'étudiant à la lecture des ouvrages d'un niveau supérieur, en particulier aux méthodes adoptées par PRIGOGINE et DEFAV dans leurs ouvrages consacrés à la thermodynamique chimique. Peu à peu familiarisé avec les termes et les relations de la thermodynamique, le lecteur peut aborder alors avec intérêt la fin de l'ouvrage qui lui présente les principes de la thermodynamique sous une forme mathématique simple et justifie a posteriori les déductions logiques des chapitres précédents. – Cet ouvrage est avant tout écrit pour les étudiants en chimie; il peut être conseillé aux débutants qui ne devront pas manquer de compléter ensuite leur étude par la lecture d'ouvrages plus avancés. Il présente aussi un intérêt certain pour les chimistes ou biologistes désireux de reprendre l'étude de la thermodynamique chimique. P. Lerch

Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten. Eine Anleitung zur einfachen qualitativen und quantitativen chemischen Analyse. Von ANNELESE KRAUSE und A. LANGE. 199 Seiten. Verlag Hanser, München. Gebunden DM 34,-. – Mit dem raschen Wachstum der Kunststoffchemie wird die analytische Bestimmung der einzelnen Kunststoffprodukte für den Kunststoffhersteller und -verwender zu einer immer wichtigeren Aufgabe. Die Verfasser des vorliegenden kleinen Werkes haben als ausgezeichnete Fachleute auf dem Kunststoffgebiet dieses Problem in bemerkenswerter Kürze und Prägnanz behandelt. Die Klassifizierung der einzelnen Kunststoffe trägt den praktischen Bedürfnissen Rechnung. – Der Analysengang beginnt mit der Pyrolyse und der Bestimmung der physikalischen und chemischen Kennzahlen: Dichte, Löslichkeit, Erweichungspunkt, Brechungsexponent, Säure-, Verseifungs-, Jod-, Hydroxyl- und Carbonylzahl. Es folgen die qualitative und quantitative Bestimmungsmethode für die einzelnen Kunststoffarten. Der Verfasser vermisst bei den Chlorverbindungen das Penton der Hercules Powder Co. Sonst sind alle wichtigen Kunststoffgruppen vertreten. Die eingestreuerten Tabellen erlauben eine sehr rasche Orientierung. – Die Schlusskapitel sind den Zusatz- und Hilfsstoffen, Weichmachern, Füllstoffen, Farbstoffen, Stabilisatoren gewidmet sowie der Güte- und Abnahmekontrolle mit den einschlägigen Normen. – Im ganzen gesehen liegt hier ein Werk vor, das in keiner Kunststoffbibliothek fehlen darf. H. Hopff

Crystalline Olefin Polymers, Part 1. Von R. A. V. RAFF und K. W. DOAK. High Polymers, Vol. XX. XIV + 1003 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 249 s. – Während der zweite Teil des Werkes von RAFF und DOAK bereits 1964 erschienen ist und die Eigenschaften und Technologie der kristallinen Olefinpolymeren behandelt hat, ist der vorliegende erste Teil der Polymerisation und Struktur gewidmet. Bei der großen Bedeutung der Polyolefine, die sich allmählich zur technisch bedeutendsten Klasse der thermoplastischen Kunststoffe entwickeln, ist eine Monographie über dieses Gebiet sehr zu begrüßen. Die Fortschritte in der Chemie und Technik der Polyolefine in den letzten Jahren sind in zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten beschrieben, die in dem vorliegenden Werk von ausgezeichneten Kennern der einzelnen Gebiete behandelt werden. Nicht weniger als 38 Verfasser aus wissenschaftlichen und technischen Laboratorien haben an dem Werk mitgewirkt. – Der erste Teil: Polymerisation, behandelt nach einer kurzen historischen Einleitung die Herstellung von Äthylen und der höheren α -Olefine, dann die verschiedenen Katalysatorsysteme, die stereospezifische Polymerisation, den Mechanismus der anionischen und Radikalketten-Polymerisation und ferner die technische Durchführung der Polymerisations- und Kopolymerisationsverfahren. Im zweiten Teil wird die Struktur der kristallinen Polyolefine behandelt, die Eigenschaften in Lösung, das rheologische Verhalten, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung, die Kristallinität, die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften, Absorptions- und Relaxationsspektren, Beziehungen zwischen Stabilität und Struktur und das Verhalten von bestrahlten Olefinpolymeren. Nach jedem Kapitel ist eine ausführliche Literaturübersicht angefügt, die den Stand bis zum Jahre 1962 umfaßt. – Das Werk ist sehr klar und flüssig geschrieben und dürfte in keiner größeren Kunststoffbibliothek fehlen. H. Hopff

Vitamins and Hormones. Advances in Research and Applications, Vol. 21. Von R. S. HARRIS, I. WOOL und J. A. LORAIN. X + 374 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13.00. – Der 21. Band dieser seit Jahrzehnten bestens renommierten Reihe von Übersichten über den modernen Stand der Vitamin- und Hormonforschung bringt in einem Artikel von ELLENBOGEN und HICKEY eine Darstellung unseres gegenwärtigen Wissens über den Intrinsic Factor. Modifizierte B₁-Vitamine, also z. B. asymmetrische Disulfid- und S-acylierte Thiaminverbindungen, wurden namentlich in Japan studiert, die in Europa nicht leicht zugänglichen diesbezüglichen Publikationen resümiert C. KAWASAKI. Interessante Beiträge über Beziehungen der Vitamine A und D zum Binde- und Stützgewebe von McLEAN und BUDY und über Einflüsse des Endokriniums auf den Magen (G. P. CREAN) berühren physiologisch-klinische Probleme. Nützlich sind sodann die Ausführungen von J. M. HSU über Beziehungen zwischen Vitamin B₆ und Proteohormonen und von ROSEN und NICHOL betreffend Corticosteroide und Enzymaktivitäten. Alle Beiträge sind durch Literaturangaben reichlich belegt und als wertvolle Zusammenfassungen ausgewiesener Forscher willkommen.

K. Bernhard

Optical Properties of Minerals. A determinative table. Von H. WINCHELL. X + 91 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 5.00. – Für die Bestimmung der Mineralarten ist auch heute noch die optische Methode (mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes) das wichtigste und zugleich auch das einfachste Verfahren. A. N. WINCHELL und H. WINCHELL haben hierfür unentbehrliche Werke veröffentlicht, welche die optischen Eigenschaften aller Mineralien zusammenstellen. Für den praktischen Gebrauch der Methoden sind Bestimmungstabellen und graphische Übersichtsdarstellungen sehr nützlich. Das vorliegende Bändchen gibt eine völlig neue Art einer solchen Darstellung. In ein halbzylindrisches, dreidimensionales «Diagramm» sind die folgenden optischen Daten aller nicht opaken Mineralien projiziert: n_y , $n_z - n_x$ (= Doppelbrechung), $2V$ und optisches Zeichen. 31 Schnitte durch den Halbzylinder (für 31 Bereiche von n_y) sind gegeben, in welchen die darin fallenden Mineralien mit Ziffern am Projektionsort ihrer optischen Eigenschaften eingetragen sind. Für jedes Mineral sind zudem noch die drei stärksten Linien im Röntgen-Pulverdiagramm angegeben. Eine Schwierigkeit bei allen solchen Bemühungen ist allerdings nach der Meinung des Rezensenten auch hier nicht gelöst: die meisten Mineralarten zeigen eine z. T. nicht unbeträchtliche Variation der optischen Eigenschaften (u. a. wegen Mischkristallbildung!); einer Mineralart muß eigentlich nicht ein Punkt, sondern ein Feld in einem solchen Diagramm zugeordnet werden. – Der Verfasser hat alle Mineralien, die bis Mitte 1962 genauer beschrieben worden sind, berücksichtigt. Der Vorteil der vorliegenden Tabellen liegt hauptsächlich darin, daß Mineralien mit ähnlichen Eigenschaften (ob sie isotrop oder anisotrop sind) im gleichen Diagramm nahe beieinander liegen und optisch deutlich verschiedene auch im Diagramm deutlich verschiedene Projektionsorte besetzen. Die neuen Tabellen von WINCHELL können dem Mineralogen und Petrographen angelegentlich empfohlen werden.

E. Niggli

Equilibrium Thermodynamics. Von J. COULL und E. B. STUART. XIV + 483 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 75 s. – «Schon wieder ein neues Buch über Thermodynamik!» war die erste Reaktion des Rezensenten bei Erhalten des vorliegenden Werkes. Es gibt heute in der Tat auf diesem Gebiet eine reiche Auswahl von Lehrbüchern, so daß eigentlich für jede Richtung oder Schwierigkeitsstufe bereits eine geeignete Variante verfügbar sein sollte. Trotz dieser ungünstigen Ausgangslage ist es den Autoren gelungen, ein Werk von einer gewissen Originalität zu schaffen: einerseits durch den Aufbau, andererseits durch die Stoffauswahl, die vollständig auf die Bedürfnisse des Ingenieur-Chemikers und des Studierenden der chemischen Verfahrenstechnik ausgerichtet ist, was bis jetzt nur bei ganz wenigen Büchern der Thermodynamik der Fall gewesen ist. Ein charakteristisches Merkmal sind die zahlreichen, geschickt ausgesuchten numerischen Beispiele, welche alle wichtigen Problemstellungen der chemischen Technologie illustrieren, bei denen die Thermodynamik behilflich sein kann. Es ist nur schade, daß dabei überall das unpraktische, unseren Studenten wenig geläufige englische Maßsystem verwendet wird. Bei der Darstellung wird stark vom «Spiralenprinzip» Gebrauch gemacht: Die einzelnen Begriffe werden frühzeitig eingeführt und allmählich vertieft, während man bei der Behandlung des Gesamtstoffes weiterschreitet. So wird z. B. lange vor der Besprechung des zweiten Hauptsatzes die Entropie definiert oder von dem Gesetz der Gleichheit des chemischen Potentials bei Phasengleichgewichten Gebrauch gemacht. Die «Spi-

ralenmethode» mag gewisse didaktische Vorteile bieten; bei dem Ausmaß, in dem sie hier angewendet wird, ist es aber sehr fraglich, ob sie noch zweckmäßig sein kann. Neben der Störung des logischen, deduktiven Aufbaus des Stoffes dürfte sie auch dazu beigetragen haben, daß an verschiedenen Stellen die Formulierung wenig präzise ist. Störend sind ebenfalls einige kleinere Schönheitsfehler bei den Gleichungen, wie z. B. die Verwendung, ohne ersichtlichen Grund, von zwei verschiedenen Symbolen (μ und $\bar{F}$) für das chemische Potential. – Inhaltlich steht das Buch fast ganz auf dem Boden der klassischen Thermodynamik, die ja auch diejenige ist, welche der Ingenieur-Chemiker in erster Linie benötigt. Die statistische Thermodynamik wird in einem kürzeren Abschnitt im Sinne einer Übersicht behandelt. Zu begrüßen ist das letzte Kapitel, das eine kleine Einführung in die irreversible Thermodynamik darstellt, ein Gebiet, das neuerdings auch für die chemische Verfahrenstechnik Bedeutung erlangt hat. – Der Wert des Buches dürfte vor allem im Aufzeigen der praktischen Anwendungen und in den gut gewählten Zahlenbeispielen liegen.

N. Ibl

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von F. MÜLLER. Band VI/3: Sauerstoffverbindungen I, Teil 3. XLVIII + 832 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1965. Gebunden DM 212,-. – Einem Chemiker die Bedeutung des Houben-Weyl zu erläutern ist wohl nicht nötig. Willkommen ist die Tatsache, daß die Herausgabe der völlig neu gestalteten vierten Auflage stetige Fortschritte macht. Die ungewöhnliche Entwicklung der präparativen Chemie droht lediglich das Sammelwerk schon im Entstehungszustand in seinem geplanten Umfang zu sprengen. So müssen die ursprünglich mit zwei Bänden geplanten Sauerstoffverbindungen vierhändig herausgegeben werden, von denen nun Band 3 vorliegt. Zur Besprechung der Äther, Acetale, Orthocarbonsäureester und Oxoniumsalze hätte wohl kaum irgendwo ein Berufener gefunden werden können als H. MEERWEIN aus Marburg, der denn auch auf den ersten 366 Seiten diese Kapitel mit minutioser Präzision und Liebe zusammengetragen und zu einer wahren Fundgrube von Reaktionen gestaltet hat. Der über 80jährige Nestor der deutschen Chemie hat damit eine chemische Autobiographie eines wesentlichen Teiles seines Lebenswerkes geschrieben. – Drei- und viergliedrige Äther sind knapp und umfassend von G. DITTS (BSAF) behandelt, wobei insbesondere das Kapitel über Äthylenoxyde auf 100 Seiten das Wesentliche erfaßt und erst noch die nötigen Ausführungsbeispiele bringt, ein Unterfangen, für das mancher Autor einen Band allein benötigt hätte. H. KRÖPFER – ebenfalls BSAF – hat die beiden letzten Kapitel, fünfgliedrige zyklische Äther und fünfgliedrige, semizyklische Acetale, zusammengestellt. Auf die Besprechung des Furan, das ja auch zu den 5-Ring-Äthern gehört, wird verzichtet, jedoch mußte der Teil der Furanchemie, der zu Di- oder Tetrahydrofuranen führt, mit einbezogen werden. – Sympathisch wirkt bei der ganzen Reihe der beispiellos schöne Druck von Formeln und Text, sympathisch auch, daß die Mehrarbeit nicht gescheut wurde, auf jeder Seite die Literaturzitate zu bringen, so daß sich das mühsame Suchen am Schluß der Artikel erübrigt, und wertvoll schließlich, daß die experimentellen Angaben reichlich vorhanden sind und zum Teil bis ins Jahr 1963 hineinreichen. Alles in allem ein gelungenes, wohlabgewogenes Werk, für dessen nachfolgende Bände wir lediglich anregen möchten, einmal auch im Vorwort eines deutschen Werkes den Mut aufzubringen, die in die Dutzende gehenden Dres. h. c. (wir zählten auf einer Seite deren 12) wegzulassen.

A. Marxer

Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum. Von einem Autorenkollektiv. 4., durchgesehene Auflage. XVIII + 596 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964. Gebunden MDN 36,-. – Der erste Teil des Buches beschreibt die Standardapparaturen und die wichtigsten Grundoperationen der organischen Laboratoriumstechnik; die notwendigsten theoretischen Grundlagen werden knapp dargestellt, wichtige Begriffe sind hervorgehoben. Chromatographie und Spektroskopie werden nur kurz gestreift. Eine prägnante Zusammenfassung wichtiger Grundbegriffe und Definitionen der theoretischen organischen Chemie leitet zum präparativen Teil über, der einen breiten Querschnitt durch die synthetisch-organische Chemie wiedergibt: Radikalreaktionen, Polymerisationen, nucleophile und elektrophile Substitution und Addition, Eliminierung, Reduktion, Oxydation, Reaktionen an Carbonyl-, Carboxyl- und Heterocarbonylgruppen, Synthesen mit CH-aciden Verbindungen, molekulare Umlagerungen, u. a. m. Die Vorschriften sind oft sehr allgemein gehalten, können dadurch aber auf ganze Reihen analoger (homologer) Präparate angewendet werden; Modifikationen werden vermerkt, die Originalliteratur und weitere Varianten sind, wenn erforderlich, zitiert. Neuere Reagenzien und Methoden (ge-

mischte Metallhydride, aktivierte Ester, Schutzgruppen usw.) werden durchwegs berücksichtigt. Das Buch schließt mit einer kurzen Einführung in die qualitative organische Analyse und einer alphabetischen Zusammenstellung über Eigenschaften, Reinigung und Herstellung der gebräuchlichsten Reagenzien. – Allen Reaktionen gehen knappgefaßte theoretische und mechanistische Betrachtungen voraus; industriell wichtige Präparate und ihre großtechnische Weiterverarbeitung sind in Übersichten geordnet. Die wichtigste referierende Literatur ist am Ende jedes Abschnittes zusammengestellt. Diese Ergänzungen ergeben für sich allein ein praktisch vollständiges Repetitorium der organischen Chemie. – Das vorliegende Werk ist durchaus als Grundlage für das organisch-chemische Praktikum geeignet; die meisten Vorschriften stehen über dem «Kochbuchstil», was dem Anfänger zunächst einige Schwierigkeiten bereiten könnte, ihn andererseits jedoch von Anfang an zwingt, alle auszuführenden Operationen exakt durchzudenken. Sicher vermitteln die theoretischen und allgemein chemischen Betrachtungen dem Praktikumsleiter und den Assistenten viele Anregungen für Seminare, Kolloquien und Diskussionen.

H. Moll

Chemical Reactions of Polymers. Von E. M. FETTES, High Polymers, Vol. 19. XXII + 1304 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 300 s. – Chemische Reaktionen von polymeren Naturstoffen waren schon sehr lange bekannt. Mit der Entwicklung der synthetischen Chemie sind nun eine große Anzahl von neuen Polymeren geschaffen worden, deren chemische Umsetzungen in dem vorliegenden Werk von erfahrenen Spezialisten behandelt werden. Insgesamt sind 47 Autoren an dem Werk beteiligt. – Die Einteilung umfaßt neun große Kapitel. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Reaktivität von funktionellen Gruppen in Polymeren werden der Einfluß der Morphologie auf die Reaktivität am Beispiel der Cellulose und der Reaktivität von polymeren, funktionellen Gruppen sowie die Reaktionen von ungesättigten und gesättigten polymeren Kohlenwasserstoffen besprochen. Dabei finden alle bekannten Reaktionstypen, wie Isomerisation, Zyklisierung, Halogenierung, Epoxidation, Hydrierung Erwähnung. In einem folgenden Kapitel werden die Reaktionen von Polymeren mit reaktiven Endgruppen eingehend behandelt. Dabei wird auf die Wirkung von Initiatoren, Kettenüberträgern und die Reaktionen von «living polymers» näher eingegangen. Weitere Kapitel sind den Reaktionen der Cellulose und der Proteine gewidmet. Dabei werden alle bekannten Umsetzungen sowohl von Seitenkettensubstituenten als auch endständigen funktionellen Gruppen sowie die Vernetzungsreaktionen, die Pfropfpolymerisation und die Bestrahlungseffekte behandelt. Umesterungsreaktionen bei Polyestern, Silikonen und Polysulfiden sind Gegenstand eines andern Kapitels. Eingehend werden die Spaltungsreaktionen durch Hydrolyse, Pyrolyse, Bestrahlung und Ozonisation dargestellt. Im letzten Kapitel werden die intermolekularen Reaktionen wie die Vernetzung durch Bestrahlung, durch Monomere und in einem besonderen Kapitel die Vernetzung von Elastomeren beschrieben. – Nach jedem Kapitel ist ein ausführliches, bis auf den Stand von 1963 berücksichtigtes Literaturregister angefügt. – Die Darstellung der einzelnen Kapitel entspricht dem hohen fachlichen Wissen der einzelnen Bearbeiter, so daß in dem vorliegenden Werk eine moderne Darstellung unserer Kenntnisse über die chemischen Reaktionen von Polymeren vorliegt. Das Buch dürfte in keiner modernen Kunststoffbibliothek fehlen und ist sowohl vom wissenschaftlichen wie vom praktischen Standpunkt gleich interessant.

H. Hopff

Organische Chemie. Von L. und M. FIESER. Übersetzt von H. R. HENSEL. XVIII + 1927 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 99,-. – In den letzten Jahren sind sehr viele, fast zu viele Bücher über organische Chemie geschrieben worden. Der Markt ist gesättigt! Doch wenn das literarisch so begabte Ehepaar FIESER ein neues Werk herausbringt, so darf man etwas Besonderes erwarten. In der Tat liegt eine sehr umfangreiche, mehr als 1900 Seiten umfassende Monographie vor, deren Übersetzung H. R. HENSEL in ausgezeichnete Weise besorgt hat. (Zum Sprachlichen möchte sich der Rezensent nur eine kleine persönliche Bemerkung gestatten: Er hätte die Verwendung des Begriffes «Herstellung» für die Synthese eines Stoffes an Stelle des Wortes «Darstellung» vorgezogen. Die «Darstellung» ist im deutschen chemischen Sprachgebrauch offenbar sehr tief verankert!) Sie vereinigt den Stoff aus den zwei amerikanischen Büchern *Advanced Organic Chemistry* (1961) und *Topics in Organic Chemistry* (1963). Das Buch enthält 41 Kapitel, deren Gliederung größtenteils dem bewährten klassischen Aufbau folgt, d. h. zuerst Besprechung der Alkane, dann die weitere Einteilung auf Grund der funktionellen Gruppen und

nicht nach Reaktionstypen. Vorausgeschickt werden drei allgemeine Kapitel, die teils einleitenden Charakter aufweisen, teils aber schon ein grundsätzliches Thema der Stereochemie, nämlich die optische Aktivität, behandeln, was allerdings Kenntnisse aus den folgenden Kapiteln voraussetzt. Die einzelnen Verbindungstypen und die Reaktivität der funktionellen Gruppen werden meist vom experimentell-präparativen Standpunkt aus abgehandelt. Die Darstellung der historischen Hintergründe trägt viel zum besseren Verständnis bei, abgesehen davon, daß sie den Text in angenehmer Weise aufzulockern vermag. In den systematischen Teil sind Kapitel über Reaktionsmechanismen eingestreut. So folgt eine Besprechung der «Austauschreaktionen» auf das Kapitel der Alkohole, oder eine zusammenhängende Diskussion der Kondensationen schließt sich an die «Aldehyde und Ketone» an. Vor der Behandlung der Aromaten, vermutlich als rückblickender Abschluß der aliphatischen Verbindungen gedacht, ist eine Betrachtung über Ringbildung und Ringstabilität eingeschoben. Es ist nicht klar ersichtlich, warum die Kapitel über mehrkernige Kohlenwasserstoffe und aromatische Heterozyklen – letzteres ist eher knapp bemessen – nicht direkt an die aromatischen Verbindungen angeschlossen wurden. Die Abschnitte «Kohlenhydrate», «Lipoide» und «Proteine» liegen dazwischen. Den systematischen Kapiteln sind jeweils Aufgaben beigegeben, deren Lösungen sich am Ende des Buches finden. Überall finden sich auch sehr nützliche Hinweise auf Monographien, Übersichtsartikel und sonstige Spezialliteratur. Die auf den systematischen Teil folgenden Abschnitte, welche die klassischen Gebiete wie auch die neuesten Ergebnisse der Naturstoffchemie (Alkaloide, Terpenoide Verbindungen, Steroide, Vitamine) behandeln, sind ausgezeichnet geschrieben, ebenso spannend ist der Abschnitt «Chemotherapie». Durch das Einflechten der vielen, zum Teil sehr amüsanten Umstände, von denen manche wichtige Entdeckungen begleitet waren (z. B. die Geschichte der Huang-Minlon-Modifikation der Wolf-Kishner-Reaktion) werden wir immer wieder daran erinnert, daß hinter aller Wissenschaft der Mensch und das Menschliche stehen. Dazu tragen auch die zahlreichen biographischen Angaben, eine FIESERSche Spezialität, bei. Natürlich werden die Akzente manchmal etwas subjektiv gesetzt. – Sehr nützlich wäre eine zusammenhängende Diskussion der modernen physikalischen Hilfsmittel der organischen Chemie gewesen, etwa in Form eines speziellen Kapitels. Im Sachregister, das an sich umfangreich ist, fehlen auch entsprechende Hinweise. Vergeblich sucht man z. B. Stichworte wie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Protonenresonanz usw. – Das FIESERSche Buch vermittelt dennoch einen umfassenden, manchmal etwas heterogenen, doch flüssig geschriebenen Überblick über die gesamte organische Chemie. Seines großen Umfangs wegen kann es nicht als Lehrbuch für Studierende angesprochen werden. Das Werk richtet sich viel eher an den ausgebildeten Chemiker, der sicher immer wieder mit großem Genuß und Gewinn darin lesen wird.

Ch. Tamm

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Band XXII. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VII + 370 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1964. Gebunden DM 88,-. – In gewohnt sorgfältiger Ausstattung liegt erneut ein interessanter Band der «Fortschritte» vor. Interessant deswegen, weil eine Reihe von kompetenten Spezialisten als Autoren der sechs Artikel zeichnen. – K. SCHAFFNER gibt einen breit angelegten Überblick über photochemische Umwandlungen ausgewählter Naturstoffe, wobei den schönen Arbeiten der Schule von O. JEGGER gemäß vor allem Beispiele aus der Steroidreihe diskutiert werden. Erneut haben sich die Steroide wegen ihrer klaren Stereochemie als ausgezeichnete Modelle für das Studium lichtinduzierter Reaktionen erwiesen. – Es folgt ein Artikel von G. BILLEK über Stilbene im Pflanzenreich. Neben der Chemie werden die Verteilung im Pflanzenreich, taxonomische Probleme sowie die heutigen Kenntnisse über die Biosynthese dieser Stoffklasse diskutiert. – T. G. HALSALL und R. T. APLIN haben einen fundierten Aufsatz über die neueren Entwicklungen auf dem Gebiete der pentazyklischen Triterpene geschrieben. Äußerst nützlich sind die beigegebenen Tabellen über Triterpene bekannter Struktur, die Einteilung nach Gerüst und funktionellen Gruppen sowie die Liste der Vertreter von unbekannter Struktur. – J. F. GROVE vermittelt einen detaillierten Überblick über das antifungische Antibiotikum Griseofulvin. 121 Publikationen, die mit diesen interessanten Filzmetaboliten im Zusammenhang stehen, werden referiert, was zeigt, wie vielfältig die Chemie des Griseofulvins und der verwandten Stoffe ist. – Das wegen der kürzlich erfolgten Strukturaufklärung des Fischgifts Tetrodotoxin aktuell gewordene Gebiet der Toxine aus marinen Organismen wird durch P. J. SCHEUER in einem anregend

geschriebenen Aufsatz uns nähergebracht. – Schließlich berichten W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG und H. ZÄHNER über die Siderochrome. Es handelt sich um eine ganze Gruppe von natürlichen antibiotischen Eisen(III)-trihydroxamat-Komplexen, die aus Mikroorganismen isoliert worden sind. Besonders intensiv sind von den Zürcher Forschern die Ferrioxamine und Ferrimycine bearbeitet worden. Die chemisch und biologisch sehr komplizierten Verhältnisse finden eine klare und übersichtliche Darstellung. – Die sechs Artikel, alle von hohem Niveau, vermitteln einen ausgezeichneten Überblick über einige aktuelle Probleme der Naturstoffchemie. Wer sich mit Naturstoffen beschäftigt, wird auch diesen Band in seiner Bibliothek nicht missen wollen. *Ch. Tamm*

Structure and Function in Biological Membranes, Vol. II. Von J. L. KAVANAU. X + 438 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1965. Gebunden \$ 14.75. – Kurz nach Erscheinen des ersten Bandes (siehe *Chimia* 19 [1965] 403) ist nun auch der zweite Band dieses umfassenden Werkes herausgekommen. – Den eigentlichen Kernpunkt der Darstellung von KAVANAU stellt seine neuartige Theorie über die Struktur der Plasmamembran dar, welche er im ersten Kapitel seines zweiten Bandes in ausführlicher Form darlegt. (Bereits im ersten Band wird in einem sechsseitigen Kapitel in kürzester Form die Grundkonzeption seiner Theorie dargestellt.) – Es handelt sich dabei um eine Modifikation der bekannten Mosaikstruktur-Theorie, welche allerdings zwischen einer offenen und einer geschlossenen Grenzstruktur unterscheidet, wobei die Transformation in ihrer Abhängigkeit von ATP und einwertigen und zweiwertigen Ionen stark an den Mechanismus kontraktile Systeme erinnert. – Diese Theorie kann KAVANAU anhand einer großen Anzahl von zum Teil eigenen Befunden untermauern, und er versucht dann in weiteren Kapiteln die Protoplasmaströmung, die Membrankontraktion und Expansion, die amoeboiden Fortbewegung und den aktiven Transport im Lichte seiner Theorie zu besprechen. – Wie schon der erste Band ist das vorliegende Buch mit dem Hauptakzent auf physikalisch-chemischer Ebene konzipiert worden. Immerhin wird durch die Einbeziehung einer großen Zahl von rein biologischen und morphologischen Kriterien der bemerkenswert umfassende Charakter des Werkes voll gewahrt. – Die Monographie endet mit einer fünfzigseitigen Bibliographie, mit einem Autorenregister und einem sehr detaillierten und gut zu handhabenden Sachregister. – Die Skizzen und Schemata sind graphisch sehr geschickt gestaltet, und die große Zahl von elektronenoptischen Aufnahmen von Zellorganellen sind qualitativ hochstehend. – Man mag mit KAVANAUS Vorstellungen einiggehen oder nicht, auf jeden Fall stellt das vorliegende Werk für jeden am Problem der Membranfunktion interessierten Forscher eine anregende und nützliche Lektüre dar. *P. Zahler*

Klinische Chemie. Theorie und Praxis. Von R. RICHTERICH. 448 Seiten. Verlag Karger Basel/New York 1965. Gebunden Fr. 69.–. – Der Verfasser gliedert sein Buch in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. – Der allgemeine Teil behandelt die wichtigsten Grundlagen der klinischen Chemie. Die Einführung bringt die für die chemischen Untersuchungen nötigen Maßeinheiten. Im anschließenden Kapitel über statistische Methoden vermittelt der Autor dem klinischen Chemiker das Rüstzeug für Auswertung und Interpretation seiner Analysenergebnisse. Im Kapitel über Normalwerte gibt er zunächst eine Definition, dann setzt er sich mit den beeinflussenden Faktoren und der Ermittlung sowie mit der Auswertung der gewonnenen Daten auseinander. Es folgt eine klinische Betrachtung über die Zuverlässigkeit der Laboratoriumsmethoden und Vorschriften über Blutentnahme und Urinsammlung. Diese Grundlagen lassen sich kaum in einem anderen Lehrbuch in so kompakter Zusammenstellung finden. Für den Kliniker ist aus diesem allgemeinen Teil ersichtlich, was er von Laboratoriumswerten erwarten kann und wie er das betreffende Material entnehmen muß, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Für den klinischen Chemiker ist der allgemeine Teil ein Nachschlagewerk, das ihn immer wieder über täglich im Laboratorium auftretende Fragen informiert. – Im speziellen Teil über Bestimmungsmethoden sind zunächst allgemeine Prinzipien beschrieben, wie Automatisierung, Mikrolitermethoden, Absorptionsphotometrie, Flammenphotometrie und enzymatische Bestimmungen. Besonders die Kapitel über Absorptionsphotometrie und Enzyme stellen eine ausgezeichnete Einführung dar. Auch hier bringt der Autor genau so viel, wie für das klinisch-chemische Laboratorium sinnvoll ist. Am Ende des Kapitels über Enzyme findet sich eine Liste der Reagenzien und Stammlösungen für den optischen Test. – Im Stoffwechselkapitel sind große Untersuchungsgruppen, wie «Wasser- und Elektrolytstoffwechsel», «Spurenelemente», «Energie-Stoffwechsel», «Kohlenhydrat-Stoffwechsel», «Stickstoff-Stoff-

wechsel», «Lipid-Stoffwechsel» usw., vorangestellt, dann folgen die organspezifischen Untersuchungen. Die einzelnen Untersuchungen werden jeweils vom Autor in einem größeren medizinischen Rahmen behandelt. Die Methoden, die zum Teil vom Verfasser selbst ausgearbeitet wurden, sind sehr übersichtlich dargestellt und den Erfordernissen eines klinisch-chemischen Laboratoriums gut angepaßt. Die Auswahl der Vorschriften ist keine komplette Methodensammlung, was auch nicht in der Absicht des Verfassers lag. Es ging ihm vor allem darum, eine Gruppe von ausgewählten und von ihm selbst verwendeten Methoden gründlich zu beschreiben. Jedem Kapitel sind Literaturstellen angefügt. Das Buch schließt mit einem Chemikalienverzeichnis, Tabellen für Puffer, Standard- und Kontrolllösungen sowie Testpackungen und einem Bezugsquellennachweis. – Das Buch von RICHTERICH sollte in keinem klinisch-medizinischen Laboratorium fehlen. Es stellt nicht nur wie die meisten Lehrbücher eine Methodensammlung dar, sondern wird zweifellos der Absicht des Herausgebers gerecht, einen allgemeinen Überblick über das Gesamtgebiet der klinischen Chemie zu vermitteln. Für den analytischen und klinischen Chemiker ist es ein wertvolles Nachschlagewerk; dem Kliniker bietet es die Möglichkeit, sich mit den Problemen der klinischen Chemie vertraut zu machen. *H. Ch. Curtius*

Psychopharmacological Agents, Vol. I. Edited by M. GORDON. Volume 4/1 of *Medicinal Chemistry*, a Series of Monographs. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 23.50. – Nichts dokumentiert so deutlich das gewaltige Anwachsen der Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der pharmazeutischen Chemie wie die Vielzahl von Monographien über einzelne Kapitel dieses wohl wichtigsten Themas der modernen chemischen Forschung, die in den letzten Jahren erschienen sind und laufend noch erscheinen. Die zusammenfassende Darstellung der einzelnen Teilgebiete der Arzneimittelforschung entspricht einem dringenden Bedürfnis, denn bei der steigenden Flut von Originalpublikationen in einer sich stets vermehrenden Zahl von Fachzeitschriften ist es dem einzelnen Forscher nicht mehr möglich, seine Fachkenntnisse lückenlos *à jour* zu halten, wenn er seine eigene produktive Arbeit nicht ganz dem Literaturstudium opfern will. – In einer neuen Reihe von Monographien zum Thema *Medicinal Chemistry*, die von GEORGE DESTEVENS herausgebracht wird, ist vom Doppelband 4 (*Psychopharmacological Agents*) Vol. I. erschienen. Als Herausgeber dieses Bandes zeichnet MAXWELL GORDON. – Die von DESTEVENS begründete Serie unterscheidet sich von ähnlichen Publikationsfolgen, wie etwa *Drug Research* von E. JUCKER, dadurch, daß die einzelnen Bände oder Doppelbände jeweils nur ein einziges Spezialgebiet der pharmazeutischen Chemie umfassen, das dann durch Beiträge von aktiv auf dem betreffenden Gebiet forschenden Fachgenossen in seinen verschiedenen Aspekten behandelt wird. In dieser Weise sind in den früher erschienenen Bänden die *Thematic Diuretics: Chemistry and Pharmacology* (Band 1), *Lipid Pharmacology* (Band 2) und *Molecular Pharmacology: The Mode of Action of Biologically Active Compounds* (Doppelband 3) dargestellt worden. Der hier zu besprechende erste Teil von Band 4, *Psychopharmacological Agents*, betrifft ein Gebiet, auf dem im letzten Jahrzehnt besonders viele und wichtige Fortschritte erzielt worden sind. Nach einer Einleitung vom Herausgeber über Nomenklaturfragen und über die biochemischen Grundlagen von Geisteskrankheiten folgen zwölf Kapitel, von denen jedes eine besondere Wirkstoffklasse einschließt und die jeweils von kompetenten Bearbeitern verfaßt sind. In den beiden ersten Kapiteln werden Psychopharmaka behandelt, die größte praktische Bedeutung erlangt haben, nämlich die sedativen Wirkstoffe aus der Rauwolfiadroge, worunter sich das Reserpin befindet und die Iminodibenzyllderivate mit Tofranil als prominentem Vertreter. Es sind dies zwei Stoffklassen, die in Basler Laboratorien bearbeitet wurden und demgemäß auch von Basler Forschern in dieser Monographie zur Darstellung gebracht werden. Die weiteren Kapitel umfassen die folgenden Wirkstoffgruppen: Meprobamat und verwandte Verbindungen; 1,4-Benzodiazepine, mit Librium und Valium als wichtigsten Vertretern; 2-Benzyl-piperidine, worunter das Ritalin und Meratran fallen; Piperazin-Derivate; Benactyzine; Thiaxanthene-Derivate; Benzoxazole, Benzothiazole und Benzimidazole; Monoaminoxidasehemmer (Hydrazine); Monoaminoxidasehemmer (Nichthydrazine); Psychotomimetika, darunter als prominente Vertreter LSD, Psilocybin, Meskalin, Cannabinole. – Von allen diesen Stoffklassen wird die Chemie, die Pharmakologie, die klinische Anwendung und soweit bekannt auch die Biochemie und der Metabolismus behandelt. Entsprechend der Zielsetzung dieser Publikationsreihe, die *Medicinal Chemistry* heißt, sind rein klinische Aspekte wie die Diagnose von Geisteskrankheiten, ihre Klassifizierung, ihre medikamentösen Behandlungsmöglichkeiten usw. nicht einge-

geschlossen, doch findet der Leser im Anhang zum einleitenden Kapitel eine wertvolle Literaturzusammenstellung von Monographien und Übersichtsarbeiten, die diesen Fragen gewidmet sind. Theoretisch interessant sind auch die Erörterungen über Psychotomimetika und Geisteskrankheiten im letzten Kapitel. – Nicht inbegriffen sind die Phenothiazine, die ihrer Bedeutung und der großen Zahl ihrer praktisch wichtigen Vertreter gemäß in Vol. II von Band 4 dieser Serie besonders behandelt werden. Die vorliegende Monographie ist in erster Linie für pharmazeutische Chemiker und Pharmakologen bestimmt, doch werden auch Kliniker, die sich über den Stand des psychopharmakologischen Rüstzeuges orientieren wollen, das umwälzende neue Möglichkeiten der medikamentösen Behandlung von Geisteskrankheiten gebracht hat, mit Nutzen zu diesem Buch greifen.

A. Hofmann

Histones and Other Nuclear Proteins. Von H. BUSCH. XIII + 266 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$9.50. – Seit dem aufsehenerregenden und lange erwarteten Durchbruch in der Entzifferung des genetischen Codes in den Jahren 1961 bis 1963 hat sich die molekulare Genetik mehr und mehr dem Problem der Regulation der Genfunktion zugewandt. Dementsprechend treten nun die lange Zeit vernachlässigten Proteine des Zellkerns in den Vordergrund der genetisch-biochemischen Forschung. Dies zeigt besonders schön das vorliegende Buch von HARRIS BUSCH, das eine vollständige, auf dem neuesten Stand der Kenntnisse stehende Darstellung von Struktur und Funktion aller bekannten Arten von nuclearen Proteinen gibt. Der klare, einfache Stil des Autors und die saubere, übersichtliche Darstellung des umfangreichen und außerordentlich vielseitigen Materials machen dieses Buch ungewöhnlich lesbar und handlich. Die basischen Kernproteine (Protamine und Histone) werden am ausführlichsten diskutiert. Nacheinander folgen sich Kapitel über Fraktionierung und Klassifizierung, Isolierung und Präparation, Strukturbeziehungen mit DNA, Funktion, Primärstruktur und Stoffwechsel. In einem zweiten, kürzeren Teil werden die noch sehr wenig bekannten sauren Kernproteine sowie die nuclear lokalisierten Enzyme besprochen. Ausführliche Autoren- und Sachregister sowie eine reichhaltige Bibliographie (alle Zitate mit vollem Titel) erleichtern die Benützung dieses sehr empfehlenswerten Buches.

H. P. von Hahn

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Boron-Nitrogen Compounds.** Von K. NIEDENZU und J. W. DAWSON. Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band VI. VIII + 176 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 27,-.
- The Proteins. Composition, Structure and Function.** Vol. I. Second Edition. Von H. NEURATH. XIV + 665 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 22.00 (Subskriptionspreis \$ 19.50).
- Steroid-Spectrenatlas.** Von W. NEUDERT und H. RÖPKE. In deutscher und englischer Sprache. VIII + 471 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 144,-.
- Relations entre la structure et les propriétés physiques.** Par J. WIEMANN, Y. PASCAL et J. CHUCHE. Cours de chimie structurale. VIII + 556 pages. Cartoné toile 97 F.
- Transactions of the Society of Rheology.** Vol. VIII, 1964. Herausgegeben von R. R. MYERS. 148 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Broschiert 50 s.
- Standard Methods of Clinical Chemistry.** Vol. 5. Herausgegeben von S. MEITES. XVIII + 288 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 8.50.
- Organometallic Syntheses.** Vol. I: Transition-Metal Compounds. Herausgegeben von J. J. EISEN und R. B. KING. XII + 186 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 6.50.
- Metalorganic Polymers.** Von K. A. ANDRIANOV. X + 371 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 96 s.
- University Chemistry.** Von B. H. MAHAN. XII + 660 Seiten. Addison-Wesley Publishing Co., Reading (Massachusetts). Gebunden \$ 7.00.
- Physical Principles of Chemistry.** Von R. H. COLE und J. S. COLES. X + 795 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1965. Gebunden 68 s.
- The Oligosaccharides.** Von J. STANEK, M. CERNY und J. PACAK. 567 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 21.00.

- Principles of General Thermodynamics.** Von G. N. HATSOPOULOS und J. H. KEENAN. XLII + 788 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 113 s.
- Conformation Theory.** Von M. HANACK. Organic Chemistry, a series of Monographs, Vol. 3. X + 382 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 14.50.
- Fundamental Chemistry.** Von D. H. ANDREWS und R. J. KOKES. 2. Auflage. XIV + 811 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 51 s.
- Oxidation Mechanisms.** Von T. A. TURNER. VIII + 208 Seiten. Butterworths, London 1965. Gebunden 35 s.
- Brennstoffelemente.** Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung. Von W. VIELSTICH. Monographie Nr. 82 zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*. XV + 388 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 54,-.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** Vol. 2. Von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. B. BIKALES. XIV + 871 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden Subskriptionspreis £ 15.0.0, Einzelpreis £ 18.15.0.
- Topics in Phosphorus Chemistry.** Vol. 2. Herausgegeben von M. GRAYSON und E. J. GRIFFITH. VIII + 225 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 95 s.
- Semimicro Qualitative Organic Analysis.** The Systematic Identification of Organic Compounds. Von N. D. CHERONIS, J. B. ENRIKIN und E. M. HODNETT. 3. Auflage. XII + 1060 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 222 s.
- Thermal Analysis of High Polymers.** American Chemical Society Symposium, held at New York, September 1963. Herausgegeben von B. K. E. *Journal of Polymer Science: Part C, Polymer Symposia*, No. 6. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Broschiert 68 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Dermabraun D2 G-L*

Als wertvolle Ergänzung, besonders für die Färberei schwach farbstoffaffiner Leder, bringt die SANDOZ AG, Basel, das neue Dermabraun D2 G-L*, einen metallhaltigen Azofarbstoff, auf den Markt.

Dermabraun D2 G-L* ergibt auf chrom-, semichrom- und vegetabilisch gegerbten Ledern gelbstichige Dunkelbrauntöne, wie sie bisher praktisch nur auf Basis mehr oder weniger komplizierter Farbstoffmischungen hergestellt werden konnten. Der neue Farbstoff besitzt eine hohe Deckkraft, gute Schleif- und Lichteigenschaften. Daneben zeichnet er sich, wie bereits angedeutet, durch eine sehr gute Affinität zu chrom-vegetabilisch und chrom-synthetisch gegerbten Ledern aus, so daß sich gedeckte, satte und egale Dunkelbrauntöne färben lassen.

Dermabraun D2 G-L* kann zum Färben der meisten Ledersorten eingesetzt werden.

Nachtrag 4298 zur Musterkarte 1473, Derma- und Sandopelfarbstoffe.

* Patentrechtlich geschützt.

Errata

Chimia 19 (1965), fascicule 5: Dans la communication de Monsieur SUREAU à propos de la reproduction des électrogrammes p. 259, il convient de faire les remarques suivantes:

1. Les signes $\oplus$ et $\ominus$ des feuilles 4 à 5^{bis} ont été inversés.
2. Un certain nombre de taches très visibles sur les originaux ont disparu sur la reproduction:
Sur le 1^{re} feuille bis: tache dicationique de A et tache dianionique de A₁ (à peu près à la hauteur de la lettre A₁).
Sur la 3^e feuille: la 5^e tache dicationique de C.

La précipitation des phosphates comme troisième stade d'épuration des eaux résiduaires*

Par CARL JEGGE

Laboratoire de la Soudière Suisse, Zurzach AG

Summary

The increasing pollution of our lakes and streams gives cause for real apprehension. The modern water purification units work in two steps, using a mechanical and a biological process. The effect of purification, especially the elimination of nitrogen and phosphorus compounds, is inadequate.

Our lakes are especially threatened by overfertilizing. Measures which fight the resulting weed and algae growth are inadequate as a permanent solution. Only the drastic reduction of the amount of incoming fertilizers has a chance of success.

Because of the high costs, the removal of all fertilizers from polluted water is only possible in special instances. Another possibility to consider is the systematic elimination of particular fertilizer compounds.

The denitrifying of sewage water for example, is in principle possible and appears to be attainable in practice. The precipitation of phosphates however, is at this time the most promising measure. From a chemical standpoint and from price considerations ferric chloride and lime must be considered as the best possible precipitants. With lime the phosphate is precipitated as hydroxyapatite. When ferric chloride is applied, the phosphate is incorporated into the oxyhydrate precipitate. In practice, the elimination of phosphorus compounds can be achieved either by simultaneous precipitation (direct addition of the precipitating agent to the biological purification step) or by subsequent precipitation (separation in flocks in a separate third step).

Tables II and III show the presently available results and cost comparisons for different procedures and precipitants. A direct comparison is of course difficult, since each case of polluted water presents a special situation which must be carefully studied.

Ferric chloride is doubly interesting from the water protection standpoint, since an advantageous removal of corrosive waste liquids from galvanizing works can be simultaneously achieved.

Questions pertaining to the precipitation of phosphates have in no way been completely answered. Especially the elimination of the phosphate slurry and its behavior under reducing conditions needs further investigation.

The precipitation of phosphate as a third purification step is chemically sound, technically logical and economically justifiable.

Thus there is a good chance in the long run to improve the condition of our lakes and streams by systematic application of all available technical possibilities.

I. Introduction

A l'heure actuelle, nos ruisseaux, nos rivières et nos lacs présentent un aspect affligeant. Leur état se dété-

riorie lentement, mais d'une manière apparemment irrésistible. Le plus beau lac suisse, le lac Léman, n'échappe malheureusement pas à la règle commune¹.

Les causes profondes de cette évolution sont multiples. L'augmentation de la population et de ses besoins en eau sont rapides, alors que l'espace vital demeure constant; l'industrie, importante consommatrice d'eau, marche à plein régime... Pour venir à bout de la demande croissante dans des proportions démesurées, l'homme met toujours plus à contribution les réserves d'eaux naturelles.

Les cours d'eau sont régularisés et retenus dans des bassins d'accumulation. Les barrages, qui empêchent leur écoulement naturel, diminuent ainsi fortement la capacité d'auto-épuration de nos fleuves et rivières. Avec les eaux usées, non épurées, des matières polluantes sont déversées directement dans les effluents.

Tous ces facteurs agissent dans le même sens et entraînent la détérioration progressive des eaux de surface et souterraines. L'opinion est unanime: la situation est grave, il convient d'y porter remède.

II. L'épuration des eaux usées en deux stades – possibilités et limites

Les stations d'épuration des eaux usées fonctionnent actuellement en deux stades:

a) *Premier stade: épuration physique.* L'épuration physique (ou mécanique) consiste en une prédécantation des matières sédimentables.

b) *Deuxième stade: épuration biologique.* L'épuration biologique est une imitation de la nature, c'est-à-dire de l'auto-épuration des cours d'eau. Dans des conditions aérobies (aération), il se produit un développement intense de la faune aquatique. Les matières organiques et fertilisantes des eaux usées sont «solidifiées» par «incarnation» dans des corps de bactéries qui sont séparés de la phase aqueuse. Suivant la technique appliquée, on parle du système des «boues activées» ou du système des «cultures sur support», le principe de base étant toutefois le même dans les deux cas.

* Exposé devant la Société chimique de Genève, 6 novembre 1964.

¹ E. NOVEL, *Gaz. Techn. Ind. Sci.* (Lausanne) du 15 octobre 1964.

c) *Possibilités et limites.* Une station moderne d'épuration en deux stades, non surchargée et travaillant bien, donne les rendements d'épuration suivants:

matières organiques C	~ 80%
composés N et P	~ 25 à 40%

Ce phénomène n'a rien d'étonnant et son explication est due à K. WUHRMANN². Dans les corps de bactéries, le rapport stœchiométrique C:N est $5 \div 8$, tandis que, dans le cas des eaux usées domestiques après épuration physique, le rapport C:N est ~2. Il y a un trop grand déficit de C organique pour «incarner» les quantités des composés N à disposition. Quant aux fertilisants des types composés P et K, la situation est semblable.

Ce rendement d'épuration en deux stades est-il satisfaisant? Cela dépend de l'effluent. S'il s'agit d'un cours d'eau avec un débit et une auto-épuration suffisants, la réponse sera affirmative. En revanche, pour ce qui concerne les eaux stagnantes (lacs, eaux barrées, etc.), l'expérience montre que le degré d'épuration obtenu ne suffit pas à leur assainissement. Citons par exemple le cas du lac de Zürich: Grâce à un effort remarquable de la part des communes riveraines, les deux tiers des eaux usées sont actuellement évacuées après épuration en deux stades (1964). Cependant, une amélioration du lac n'a pas pu être constatée jusqu'à présent.

III. L'eutrophisation des lacs

Les matières fertilisantes favorisent le développement de la végétation aquatique (algues, etc.). La mort saisonnière de ces plantes provoque la libération de nouvelles quantités de fertilisants pour le printemps suivant. Ceci, ajouté à l'apport constant des eaux usées forme un cercle vicieux compliqué: «l'eutrophisation» qui se manifeste par la prolifération des plantes aquatiques.

Les dommages dus à l'eutrophisation des eaux stagnantes sont souvent beaucoup plus importants que les dommages causés par la pollution primaire. En Suisse, E. A. THOMAS a étudié les causes profondes et les effets de l'eutrophisation en se basant sur le cas du lac de Zürich³.

a) Possibilités de lutte contre l'eutrophisation

1. *Mesures primaires* (qui s'attaquent à la cause même de l'eutrophisation). Elles consistent en l'arrêt complet ou tout au moins en une réduction drastique de l'apport des matières fertilisantes.

L'assainissement du lac de Hallwil AG est en cours d'exécution: les eaux usées des communes riveraines seront dirigées par une canalisation circulaire vers la station d'épuration située à l'extrémité inférieure du lac⁴.

D'après le même principe, on essaie de sauver le Tegernsee en Bavière. Etant donné les frais élevés qu'entraîne une telle canalisation, cette solution n'est applicable qu'aux lacs de faible étendue. L'apport de fertilisants de l'arrière-pays demande un examen soigneux; en ce qui concerne le lac de Hallwil, H. AMBÜHL l'estime à environ la moitié de l'apport total⁵.

On pourrait aussi envisager de faire passer les eaux épurées dans des étangs ou des installations spéciales contenant des plantes aquatiques dont les besoins en fertilisants sont considérables. L'examen de cette idée («élimination par végétation artificielle») démontre que ce procédé n'est pas réalisable^{6,7}.

L'élimination sélective de certains types de fertilisants fera l'objet des chapitres IV et V.

2. *Mesures secondaires* (visant les effets de l'eutrophisation). On a déployé beaucoup d'imagination dans ce domaine. Diverses mesures ont été essayées: la destruction mécanique ou chimique des algues, l'aération des lacs en profondeur, la mise en marche d'une navette artificielle au sein des lacs et le soutirage des eaux profondes. Ces mesures, judicieuses dans certains cas particuliers, ne touchent cependant pas au cœur du problème.

b) La nature chimique des matières fertilisantes

1. *Les composés de l'azote.* Dans les eaux usées domestiques, on trouve une concentration totale de $20 \div 50$ mg N/L. La répartition des composés azotés est assez compliquée:

N organique (urée, amines, etc.)	env. un tiers
N nitrate + nitrite	env. un tiers
N ion ammonium	env. un tiers

Eu égard aux propriétés différentes de ces trois types de composés azotés, une élimination chimique ne peut pas être envisagée.

2. *Les composés du phosphore.* Les eaux usées domestiques ont une concentration totale de $1,5 \div 10$ mg P/L (ou exprimée en phosphate $5 \div 30$ mg PO_4/L). La répartition chimique est la suivante:

P sous forme d'ortho-phosphate PO_4^{3-}	env. la moitié
P sous forme de polyphosphates	} env. la moitié
P organique	

Du point de vue chimique, le cas des composés du phosphore est moins compliqué que celui des composés de l'azote. Le degré d'oxydation de tous les composés du phosphore est le même; les polyphosphates et le P organique donnent de l'ortho-phosphate PO_4^{3-} par hydrolyse.

⁵ H. AMBÜHL, *Schweiz. Z. Hydrol.* 22 (1960) 563.

⁶ W. J. OSWALD et coll., *Sewage Ind. Wastes* 25 (1953) 26.

² K. WUHRMANN, *Schweiz. Z. Hydrol.* 19 (1957) 412.

³ E. A. THOMAS, *M. bull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern* 1963, 138.

⁴ F. BALDINGER, *Schweiz. Z. Hydrol.* 19 (1957) 18.

⁷ K. WUHRMANN, *Exposé à l'occasion d'un cours de perfectionnement de l'Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux, Zürich, avril 1964, p. 4.*

3. *Les composés du potassium.* A cause des difficultés analytiques, la teneur en potassium des eaux usées domestiques est moins bien connue. L'ordre de grandeur est de 50 mg K/L.

IV. L'élimination sélective de groupes de fertilisants

a) L'idée du facteur minimum

Pour se développer, toutes les plantes doivent avoir en suffisance des fertilisants et des oligo-éléments. LIEBIG, déjà, a reconnu que la carence systématique d'un seul de ces composants empêche la croissance de la végétation, même si les autres éléments nutritifs sont apportés en abondance. Pour empêcher la prolifération de la végétation aquatique dans les eaux stagnantes (lacs, eaux barrées, etc.), il ne serait donc pas nécessaire d'éliminer tous les fertilisants; il suffirait de tenir systématiquement à l'écart l'un de ces éléments.

Comme l'élimination systématique du potassium est impossible à priori, nous nous attacherons à préciser les possibilités de la dénitrification et de la précipitation des phosphates.

b) La dénitrification

L'élimination sélective des composés N (dénitrification) est actuellement étudiée par K. WUHRMANN⁸ à Zürich et par G. BRINGMANN⁹ à Berlin. Le principe en est très simple. A la sortie de l'épuration biologique, les composés N se trouvent surtout sous forme de nitrite et de nitrate. La boue activée contient un grand nombre de bactéries potentiellement aérobies, ce qui signifie qu'elles sont capables de réduire NO_2^- et NO_3^- en N_2 et N_2O en l'absence de l'oxygène de l'air.

Dans une installation semi-industrielle à Tüffenwies (canton de Zürich), le procédé de la dénitrification suivant le schéma de la figure 1 a été étudié en 1962/1963 par K. WUHRMANN et ses collaborateurs. Dans de bonnes conditions (aération suffisante du deuxième stade, installation non surchargée), le rendement de l'élimination représente 85 ÷ 90% de la teneur en N total des eaux usées à la sortie de l'épuration physique.

c) La précipitation des phosphates

Il s'agit de la précipitation chimique de l'ortho-phosphate par des cations di- ou trivalents, capables de fournir des précipités suffisamment insolubles. En pratique, la chaux, ainsi que des sels de fer et d'aluminium sont utilisés comme «précipitants» (voir chapitre V).

Le rendement de la précipitation dans des stations d'épuration déjà en service, de même que dans une installation pilote, est de 75 ÷ 90% de la teneur en P total des eaux usées.

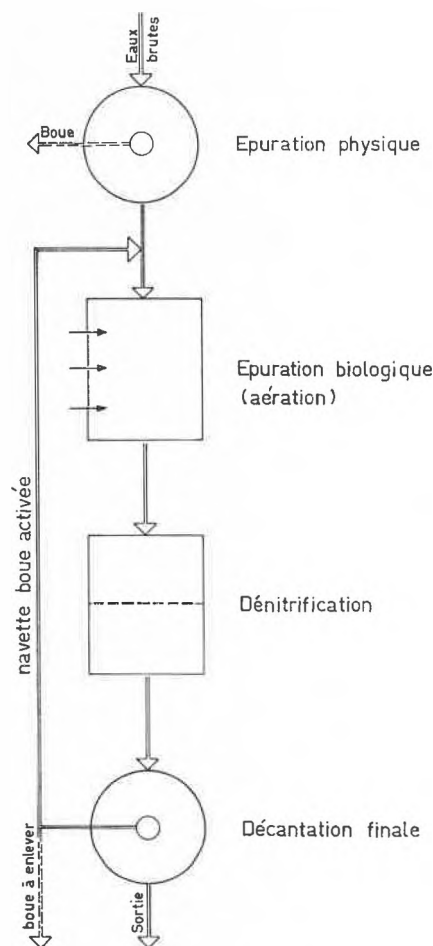


Fig. 1. Dénitrification, schéma

d) Discussion

Le problème de la compétition entre la précipitation des phosphates et la dénitrification n'est pas facile à trancher. Il convient d'abord, dans chaque cas, de déterminer quel est le facteur minimum au sens de LIEBIG. La figure 2 montre un exemple pratique d'une telle détermination, réalisée par E. A. THOMAS par le Laboratoire cantonal de Zürich en 1963.

Il s'agit d'eau du lac de Zürich, additionnée de nitrate et de phosphate. On constate que la végétation aquatique se développe surtout en présence de phosphate (avec ou sans nitrate). En l'absence de phosphate, même une forte dose de nitrate ne peut faire pousser les algues. Dans ce cas, le facteur minimum est le phosphate.

Quant aux lacs du Plateau suisse, il est maintenant admis que le facteur minimum «normal» est le phosphore, ce qui ne veut toutefois pas dire que l'élimination de N ne soit pas digne d'attention. Au contraire, pour obtenir un assainissement durable de nos lacs, la combinaison de la précipitation des phosphates et de la dénitrification – deux procédés qui se complètent – sera probablement nécessaire.

⁸ Voir réf. 7, p. 3–13.

⁹ G. BRINGMANN, *Gesundheits-Ing.* 82 (1961) 233.

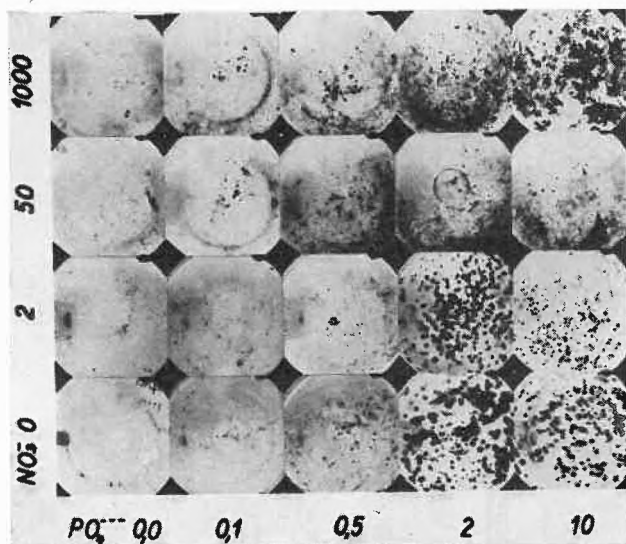


Fig. 2. Détermination du facteur minimum. Végétation aquatique en fonction de la teneur en nitrate (en ordonnée mg NO₃/L) et de la teneur en phosphate (en abscisse mg PO₄/L)

V. La précipitation des phosphates

a) Bases chimiques

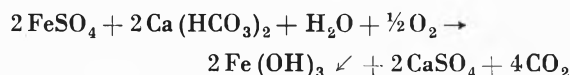
Un «précipitant» doit former des phosphates aussi peu solubles que possible. Le tableau 1 contient les produits de solubilité des cations les plus intéressants à cet égard.

La précipitation des phosphates sous forme d'apatite d'hydroxyle, de phosphate ferrique ou d'aluminium, assure leur élimination aussi *quantitative* que possible.

1. *La chaux.* Le phosphate de calcium Ca₃(PO₄)₂, relativement soluble, est formé entre les pH 7 et 10. A partir du pH 10, c'est l'apatite d'hydroxyle [Ca₅(PO₄)₃OH], beaucoup moins soluble, qui précipite. On opère en pratique avec des doses de 100 ÷ 300 mg Ca (OH)₂/L, de sorte que, la valeur du pH étant supérieure à 10, il y a précipitation d'apatite d'hydroxyle. La décantation du précipité et sa teneur en eau de 85 ÷ 90% sont relativement favorables. Toutefois, l'adjonction de chaux [sous forme solide à env. 90% de Ca(OH)₂ ou sous forme de lait de chaux] n'est pas aisée et nécessite un entretien

non négligeable. Le pH élevé (11) de l'eau après épuration peut devenir critique (précipitations ultérieures dans l'effluent).

2. *Les sels de fer.* Les sels ferreux ne sont guère utilisables pour la précipitation des phosphates. En milieu neutre ou alcalin, le Fe⁺² est un réducteur avec une «demande d'oxygène» considérable:



De plus, le produit de solubilité du Fe₃(PO₄)₂ n'est pas connu.

Les sels ferriques, et spécialement le chlorure ferrique FeCl₃ sont des précipitants de choix. La zone favorable de pH s'étend de 6,5 à 9; la dose du précipitant, 10 ÷ 30 mg Fe⁺³/L, est faible et le FePO₄ formé est très peu soluble. En outre, la présence de fer (III) serait plutôt propice aux réactions biologiques. L'adjonction de FeCl₃ ne pose ainsi pas de problèmes techniques.

3. *Les sels d'aluminium.* Le sulfate d'aluminium, en tant que précipitant des phosphates, est voisin des sels de fer (III): la zone de précipitation se situe également entre les pH 6,5 et 9, et la dose d'adjonction est stœchiométriquement comparable.

Il est intéressant de noter que, en milieu très dilué, les précipités stœchiométriques FePO₄ ou AlPO₄ ne se forment pas. Les rapports

$$\frac{\text{m Mol } [\text{PO}_4^{3-}]}{\text{m Mol } [\text{Fe}^{+3}]} \quad \text{et} \quad \frac{\text{m Mol } [\text{PO}_4^{3-}]}{\text{m Mol } [\text{Al}^{+3}]}$$

dans les précipités devraient être 1 et correspondre aux formules FePO₄ et AlPO₄. Mais on constate dans les précipités à partir des eaux très riches en phosphates que [PO₄³⁻] > [Fe⁺³]: le précipité FePO₄ adsorbe des ions PO₄³⁻. Il existe un «point stœchiométrique» (~ 120 mg PO₄³⁻/L) et pour les concentrations usuelles en PO₄³⁻ des eaux résiduaires (5 ÷ 30 mg PO₄³⁻/L), on remarque dans les précipités que [PO₄³⁻] < [Fe⁺³]: cela signifie que le phosphate est incorporé dans des précipités du type de l'hydroxyde de fer. Pour le fer (III) et l'aluminium comme précipitants, le rapport stœchiométrique (voir figures 3 et 4) est le suivant:

Tableau 1. La solubilité de différents phosphates

Phosphate de	Formule chimique	Produit de solubilité	Solubilité calculée en mg PO ₄ /L
Calcium	Ca ₃ (PO ₄) ₂	10 ⁻²⁵ ¹⁰	0,8
Apatite d'hydroxyle	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	10 ⁻⁵⁸ ¹¹	1 · 10 ⁻⁵ *
de fer (II)	Fe ₃ (PO ₄) ₂	inconnu	—
de fer (III)	FePO ₄	10 ⁻²³ ¹²	3 · 10 ⁻⁷
d'aluminium	AlPO ₄	6 · 10 ⁻¹⁹ ¹⁰	7 · 10 ⁻⁵
de zinc	Zn ₃ (PO ₄) ₂	~ 10 ⁻³² ¹⁰	0,3

* Calculé pour pH = 11 [excès de Ca(OH)₂]

¹⁰ F.G. ZHAROVSKIY, *Trudy Komissii Anal. Khim. Akad. Nauk URSS* 3 (1951) 101, *Chem. Abstr.* 47 (1953) 2574.

¹¹ G. CHARLOT, *L'analyse qualitative*, Paris 1953, p. 210.

¹² H. GALAL et coll., *J. Inorg. Nuclear Chem.* 25 (1963) 567.

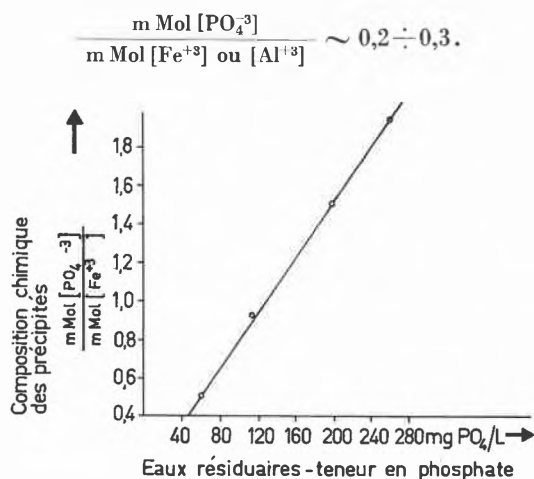


Fig. 3. Composition stœchiométrique de précipités ferriques, calculée d'après les essais de WUHRMANN¹³

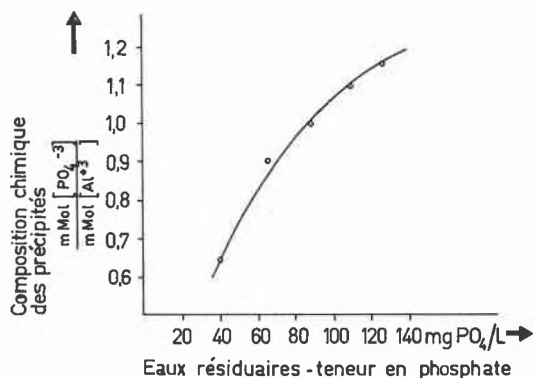


Fig. 4. Composition stœchiométrique de précipités d'aluminium, calculée d'après les essais de LEA¹⁴

b) Essais et résultats

En pratique, deux modes opératoires sont utilisés: l'addition directe de chlorure ferrique aux bassins de l'épuration biologique («précipitation simultanée») et la précipitation dans un troisième stade séparé, après épuration biologique («postprécipitation»).

1. *La précipitation simultanée* (schéma, voir figure 5). Ce procédé a été mis au point par E. A. THOMAS dès 1959 à la station d'épuration d'Uster (canton de Zürich). Des essais de durée plus ou moins longue ont été effectués à Pfäffikon, Männedorf, Stäfa, Küsnacht ZH et Kempththal, ainsi qu'à l'installation expérimentale de l'Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux à Tüffenwies.

Le phosphate est «coprécipité» avec les boues activées; de ce fait, le choix du précipitant est limité au chlorure ferrique. Le prix du sulfate d'aluminium est prohibitif et la chaux (pH élevé) ne peut pas être envisagée. Les doses appliquées sont de 10 à 30 mg Fe^{+3}/L .

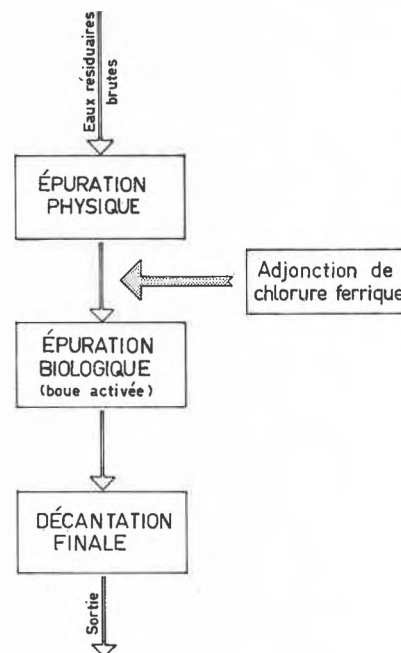


Fig. 5. Schéma de la précipitation simultanée

2. *La postprécipitation* (schéma, voir figure 6). Il s'agit d'un troisième stade séparé, monté après la décantation du stade biologique. L'addition du précipitant, la floculation et la décantation ont lieu dans le même bassin, judicieusement construit. En Suisse, ce procédé a été l'objet d'une étude approfondie de la part de l'Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux, à Zürich, dans sa station expérimentale de Tüffenwies⁷. La chaux ou le chlorure ferrique (ou des sels ferriques en général) peuvent servir de précipitants.

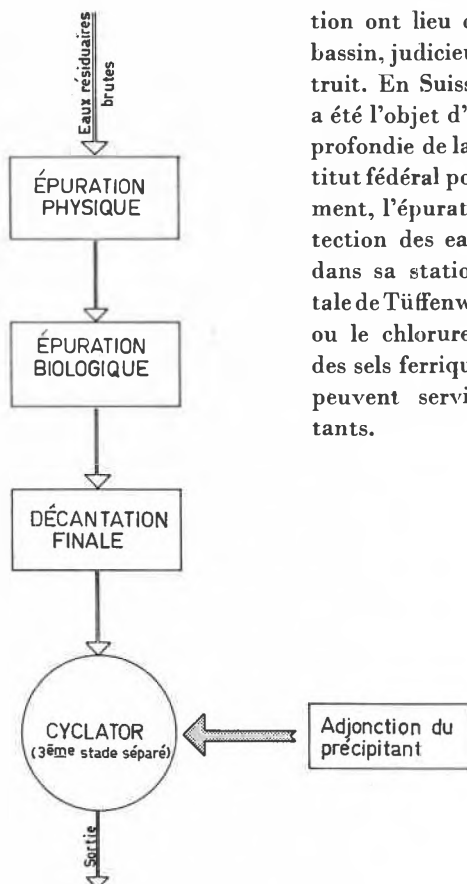


Fig. 6. Schéma de la postprécipitation

¹³ K. WUHRMANN, réf. 2, p. 419.

¹⁴ W. LEA et coll., *Sewage Ind. Wastes* 26 (1954) 261.

Tableau 2. Précipitation des phosphates. Résultats

No	Dose du précipitant	Eaux résiduaires brutes		Eaux résiduaires épurées		Remarques
		P total	ortho-phosphate	P total	ortho-phosphate	
	g/m ³	mg PO ₄ /L	mg PO ₄ /L	mg PO ₄ /L	mg PO ₄ /L	
1	5 ÷ 15 Fe ⁺³	5 ÷ 30	3 ÷ 15	0,5 ÷ 1,5	0,1 ÷ 1,0	Précipitation simultanée Uster 1959/63 E. A. THOMAS
2	$\left\{ \begin{array}{l} 250 \text{ Ca(OH)}_2 \\ 2 \text{ Fe}^{+3} \end{array} \right\}$	15 ÷ 23	4 ÷ 6	0,9 ÷ 1,7	0,2 ÷ 0,7	Postprécipitation Tüffenwies 1962/63
3	20 Fe ⁺³	10 ÷ 13	5 ÷ 6	0,4 ÷ 2,3	0,1 ÷ 0,4	Installation pilote K. WÜHRMANN

3. Résultats obtenus

Eu égard aux variations de la concentration initiale en *ortho*-phosphate et en P total, il est difficile d'exprimer le rendement en %; on peut estimer à 75 ÷ 90% l'élimination de P total par précipitation.

La comparaison des deux modes opératoires demande quelques réserves. Le temps de floculation des essais effectués à Tüffenwies étant fort limité, on doit s'attendre à ce que les résultats de la postprécipitation soient encore meilleurs dans une station à dimension normale.

c) Coût de la précipitation des phosphates

1. *Immobilisations.* Dans le cas de la précipitation simultanée, le montant des immobilisations indispensables est faible par rapport au coût total d'une station d'épuration en deux stades. Des réservoirs pour le précipitant ainsi qu'une installation de dosage sont seuls nécessaires. Le tout s'élève à environ 50 000 francs pour une station traitant 10 000 m³ d'eaux usées par jour.

La postprécipitation nécessite une installation séparée (troisième stade), dont le coût se monte à 10 ÷ 15% des frais de la station d'épuration en deux stades.

2. Frais d'exploitation

Tableau 3. Précipitation des phosphates. Frais d'exploitation

	Précipitation simultanée 10 g Fe ⁺³ /m ³	Postprécipitation 250 g Ca(OH) ₂ /m ³ 2 g Fe ⁺³ /m ³	20 g F ⁺³ /m ³
Centimes par m ³ d'eaux usées	1,2	3,2	2,4
Francs par habitant et par an (400 L d'eaux usées par habitant et par jour)	1,75	4,65	3,50

VI. Discussion

a) Le chlorure ferrique comme précipitant

L'acide chlorhydrique technique concentré est utilisé en quantités importantes pour le décapage des métaux ferreux surtout dans les zingueries.

Chimiquement, les bains de décapage usés sont une solution concentrée de FeCl₂ contenant encore de l'acide chlorhydrique libre, et leur évacuation représente un problème de première importance. Jusqu'à présent, par milliers de tonnes, ils ont été simplement déversés dans les cours d'eau ou se sont infiltrés dans le sol en menaçant les eaux souterraines.

Pour la fabrication du chlorure ferrique comme précipitant, nous reprenons de nos clients ces solutions de décapage qui, après épuration et ajustage de leur titre, nous servent de matières premières. Nous effectuons ensuite leur chloration avec du chlore résiduaire. Il en résulte une solution aqueuse à ~ 30% FeCl₃. Ce procédé très simple¹⁵ a fait tomber le prix du précipitant et, par la même occasion, a permis de résoudre simultanément deux problèmes d'eaux résiduaires: l'évacuation des solutions de décapage par leur revalorisation chimique et l'obtention d'un précipitant des phosphates, à bon marché et en quantité suffisante.

b) Divers problèmes posés par la précipitation des phosphates

La précipitation des phosphates fonctionne bien depuis des années et a été vérifiée dans différentes stations d'épuration des eaux. Toutefois, certains problèmes, d'importance plutôt secondaire, ne sont pas encore résolus.

1. *L'élimination des boues.* En ce qui concerne la *postprécipitation*, en plus des boues activées du deuxième stade d'épuration, il y a formation de boues phosphatées. Dans une installation traitant 3000 m³ d'eaux résiduaires par jour, la précipitation à la chaux produit environ 10 m³ de boues de chaux par jour, d'une teneur en eau de 85 ÷ 90%¹⁶. La quantité de boues formée par la précipitation au chlorure ferrique est difficile à estimer d'avance. Les propriétés de ces boues sont vraisemblablement moins favorables que celles des boues de chaux (décantation, teneur en eau 90 ÷ 95%)¹⁶. Cependant, la dose de FeCl₃ à ajouter est beaucoup plus faible que la dose de chaux

¹⁵ La Soudière Suisse, demande de brevet 14954/62 du 18 décembre 1962.

¹⁶ H. SONTHEIMER et B. HANISCH, *Contributions aux discussions du cours de perfectionnement de l'Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux*, avril 1964.

nécessaire, ce qui compense les désavantages du procédé au FeCl_3 .

Quant à la *précipitation simultanée*, aucune question particulière ne se pose au sujet des boues. Le phosphate ferrique insoluble est incorporé aux boues activées, ce qui ne soulève pas de difficulté, ni n'entraîne un accroissement du volume des boues dans une installation normalement chargée. Dans le cas de boues activées «maigres», une addition de fer ne peut exercer qu'un effet favorable, comme nous l'ont montré nos essais effectués à Kempthal. La décanation finale est améliorée, ainsi que l'aspect des eaux épurées dont la teneur normale en fer ne dépasse pas 1 mg Fe/L.

2. *Problèmes de la précipitation simultanée.* Une objection a été exprimée¹⁷, qui touche le principe même de la précipitation simultanée et qui mérite ainsi d'être examinée de plus près. Lors du traitement anaérobie des boues excédentaires à enlever, des conditions réductrices règnent dans la fosse de putréfaction. Le phosphate ferrique insoluble FePO_4 y est-il réduit en phosphate ferreux $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ qui passerait en grande partie en solution et qui serait ainsi ramené dans le bassin de prédécantation par l'eau putride? Nous nous efforcerons d'éclaircir cette question, mais nous sommes déjà convaincus qu'il n'est guère possible que d'importantes quantités de phosphate soient entraînées en navette, eu égard à la faible proportion de l'eau putride par rapport à l'eau brute.

VII. Perspectives d'avenir

La pollution croissante de nos lacs est un problème si complexe que personne n'est aujourd'hui capable d'indiquer des mesures qui *garantissent* à coup sûr un assainissement. Ce n'est que le succès qui compte, et il n'y a

pas d'exemple qu'un lac fortement eutrophique ait pu être définitivement guéri à l'aide de n'importe quelle méthode ou idée.

La prétention de résoudre le problème par l'introduction générale d'un troisième stade d'épuration des eaux d'égout serait trop optimiste. On peut se le demander: pourquoi s'attaquer aux composés de phosphore, étant donné leur utilisation croissante dans les poudres à laver et en agriculture comme engrais?

L'aggravation de l'état de nos eaux, apparemment irrésistible et irréversible, comporte une certaine ressemblance avec le cancer. Le médecin dispose, pour chaque cas particulier, de divers moyens plus ou moins efficaces de lutte contre la maladie: interventions chirurgicales, irradiations, administration de médicaments, etc., qui peuvent être combinés l'un avec l'autre. Mais la cause profonde de la maladie n'est pas encore connue et des recettes générales de prévention et de guérison n'existent pas encore. Ne serait-il toutefois pas illogique et dangereux à la fois de ne rien entreprendre et d'attendre simplement que quelque chose de définitif soit découvert plus tard?

L'élimination des phosphates sous forme de précipitation simultanée ou de postprécipitation est chimiquement facilement applicable, immédiatement prête à être mise en œuvre, techniquement étudiée à fond et financièrement supportable. Outre l'effet principal, c'est-à-dire l'élimination des phosphates, il convient aussi de mentionner les effets secondaires qui ne sont pas négligeables: adsorption de matières organiques, élimination de matières colorantes, radioactives, de détergents, etc., ainsi qu'une amélioration considérable de l'aspect optique des eaux résiduaires épurées. Même si les conditions de minimum au sens de LIEBIG ne seront pas réalisées, la croissance de la végétation aquatique sera certainement enrayée. Comme moyen de lutte contre l'eutrophisation de nos lacs, il n'existe actuellement pas d'alternative valable.

¹⁷ K. WUHRMANN, réf. 7, p. 24.

Über die Einlagerung von unedlen Metallen in Graphit sowie in Metallchalkogenide vom Typ MeX_2 ¹

Von WALTER RÜDORFF

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen

Summary

Under suitable conditions, strongly electropositive metals, such as the alkali metals, the alkaline earth metals, including beryllium and magnesium, as well as aluminium, europium and trivalent rare earth metals form intercalation compounds in the carbon planes of the graphite lattice. The preparation, properties, magnetic behavior, structure, and the nature of bonding in these compounds is discussed.

Metal sulfides and selenides (MeX_2), which possess a conduction band as MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , TiSe_2 among

others, react like graphite with metals, if they are dissolved in liquid ammonia, to form non-stoichiometric intercalation compounds. Their magnetic behavior indicates that, while these compounds have metallic character, there is also a transition toward the formation of ionic sulfur and selenide compounds, as shown by the titanium, vanadium and chromium compounds.

¹ Ergänzt nach einem Vortrag vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 24. Januar 1964.

I. Einleitung

Unter Einlagerungsverbindungen versteht man bekanntlich Verbindungen, in denen in das Kristallgitter eines Elements oder einer Verbindung fremde Atome oder Moleküle eingelagert sind, wobei das Atomverhältnis von «Wirtsgitter» zur «Gastkomponente» oft nicht stöchiometrisch ist. Typische Beispiele für Einlagerungsverbindungen sind die zahlreichen Verbindungen des Graphits², von denen im folgenden nur die Metallgraphitverbindungen behandelt werden. Da alle Graphiteinlagerungsverbindungen ihre Entstehung der besonderen Struktur des Graphits und den verschiedenartigen Bindungskräften im Graphitgitter verdanken, sollen diese hier zunächst besprochen werden.

I 1. Struktur und Reaktionsweise des Graphits

Graphit kristallisiert in einem Schichtengitter (Abb. 1). Innerhalb der einzelnen Schichten bilden die C-Atome ein regelmäßiges Sechsecknetz. Der C-C-Abstand innerhalb der Schichten liegt mit 1,415 Å zwischen den Werten einer C-C-Einfachbindung (1,541 Å) und einer C-C-Doppelbindung (1,325 Å). In der hexagonalen Modifikation³, die in Abb. 1 dargestellt ist, sind benachbarte Schichten jeweils um eine Sechseckkante basisparallel gegeneinander verschoben, so daß die Identitätsperiode senkrecht zu den Schichten, d.h. in Richtung der hexagonalen c-Achse, zwei Schichten umfaßt. Der senkrechte Abstand ist mit 3,35 Å sehr viel größer als der C-C-Abstand innerhalb der Schichten.

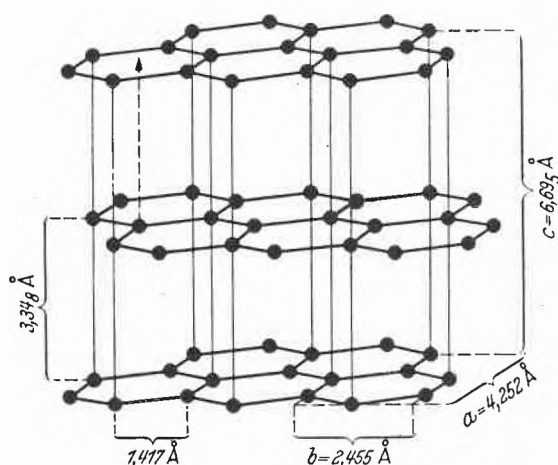


Abb. 1. Kristallstruktur des Graphits

² Zusammenfassende Arbeiten über Graphitverbindungen: W. RÜDORFF, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 224; G. R. HENNIG, *Progr. Inorg. Chem.* 1 (1959) 125; W. RÜDORFF, *Angew. Chem.* 75 (1963) 130.

³ Neben der hexagonalen Modifikation gibt es auch noch eine rhomboedrische, die sich z.B. bei längerem Mahlen von Graphit bildet. Bezeichnet man die Schichtenfolge in der hexagonalen Modifikation mit ABAB..., so gilt für die rhomboedrische Modifikation die Folge ABCABC..., vgl. dazu H. P. BOEHM und U. HOFMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 278 (1955) 58; F. LAVES und Y. BASKIN, *Z. Kristallogr.* 107 (1955) 377.

Den verschiedenen Abständen im Gitter entsprechen auch verschiedenartige Bindungskräfte. Innerhalb der Schichten ist jedes C-Atom durch drei homöopolare Bindungen (sp^2 -Hybrid) an seine Nachbarn gebunden. Die vierten Valenzelektronen der C-Atome, auch π -Elektronen genannt, sind nicht in bestimmten Bindungen lokalisiert, sondern sie gehören der ganzen Schicht an, ähnlich wie die π -Elektronen in einem aromatischen Molekül dem ganzen Ringsystem zuzuordnen sind. Quantenmechanische Berechnungen^{4, 5, 6} haben ergeben, daß die π -Elektronen im Graphit zwei Energiebänder bilden, von denen das untere fast vollständig besetzt ist, während sich im darüberliegenden Leitfähigkeitsband bei $T=0^\circ\text{K}$ keine, bei höheren Temperaturen nur wenige Elektronen befinden. Da sich die beiden Energiebänder etwas überlappen können, besitzen die Elektronen eine hohe Beweglichkeit längs der Schichtebenen, woraus sich die Leitfähigkeit⁷, der anomal hohe Diamagnetismus und die schwarze Farbe des Graphits erklären.

Während es eines verhältnismäßig energischen Eingriffs bedarf, um die homöopolare C-C-Bindung aufzuspalten und die einzelnen C-Atome zur Reaktion zu bringen, wie es z.B. bei der Verbrennung zu CO oder CO₂ der Fall ist, können geeignete Reaktionspartner mit den π -Elektronen in Wechselwirkung treten und sich zwischen die Schichtebenen einlagern. Dabei bleiben die Kohlenstoffebenen unverändert erhalten, aber ihr Abstand vergrößert sich durch die Einlagerung des Reaktionspartners beträchtlich, in manchen Verbindungen bis auf etwa 10 Å. Die Bindung des Reaktionspartners zwischen den Schichten kommt dadurch zustande, daß der Graphit sowohl als Elektronendonator als auch als -akzeptor wirken kann. Bei der Oxydation von Graphit in konzentrierten Säuren, die zur Bildung der Graphitsalze führt, gibt der Graphit Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband an das Oxydationsmittel ab. Die C-Schichten erhalten dadurch positive Ladung und können entsprechend ihrer Ladung Anionen binden, wie z. B. im Graphitbisulfat $[\text{C}_{24}]_{\text{Gr}}^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Gegenüber stark elektropositiven Metallen kann der Graphit dagegen als Elektronenakzeptor auftreten, indem er Elektronen des Metalls in sein Leitfähigkeitsband aufnimmt, wodurch eine polare Bindung Graphit⁻Me⁺ zustande kommt. Inwieweit eine solche polare Form in den Metallgraphitverbindungen an der Bindung beteiligt ist, wird weiter unten noch zu diskutieren sein.

Charakteristisch für die Graphitverbindungen ist die «stufenweise» Einlagerung. Je nach der Konzentration und der Stärke des elektropositiven bzw. elektronegativen Charakters des Reaktionspartners kann dieser in jede basisparallele Schichtenlücke des Graphitgitters

⁴ P. R. WALLACE, *Physic. Rev.* 71 (1947) 622.

⁵ S. MROZOWSKI, *Physic. Rev.* 78 (1950) 644, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 492.

⁶ C. A. COULSON und R. TAYLOR, *Proc. Phys. Soc. (London)* A 65 (1952) 815.

⁷ Die Leitfähigkeit in Richtung der C-Schichten ist etwa um den Faktor 10^3 größer als senkrecht dazu.

eintreten oder aber auch nur in jede zweite, dritte, vierte, usw., siehe dazu Abb. 3. Man bezeichnet die einzelnen Verbindungen, die sich durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung unterscheiden, als 1., 2., 3., 4., usw. Stufe. Die Regelmäßigkeit der Aufeinanderfolge der Schichten in den einzelnen Stufen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich die Ladungen aus energetischen Gründen mit gleichem Abstand über das ganze Gitter zu verteilen suchen.

II. Metallgraphitverbindungen

II 1. Alkaligraphitverbindungen

Diese schon lang bekannten Verbindungen⁸ entstehen bei der Einwirkung der geschmolzenen oder dampfförmigen Metalle Kalium, Rubidium oder Cäsium auf Graphit in exothermer Reaktion⁹. Die alkalireichsten Verbindungen mit der Formel $[C_8]_{Gr}Me$ ($Me = K, Rb$ oder Cs) sehen bronzefarben aus.

Durch thermischen Abbau oder bei geringerem Angebot an Alkalimetall bilden sich alkaliärmere Stufen^{10, 11} mit der angenäherten Zusammensetzung $[C_{24}]_{Gr}Me$ (2. Stufe), $[C_{36}]_{Gr}Me$ (3. Stufe), $[C_{48}]_{Gr}Me$ (4. Stufe) usw. Die zweite Stufe sieht stahlblau aus, bei den folgenden alkaliärmeren Stufen geht die Farbe über Blauschwarz in Schwarz über.

Sämtliche Verbindungen sind äußerst reaktionsfähig. Die alkalireichsten entzünden sich an der Luft. Durch Wasser werden sie in bisweilen explosionsartiger Reaktion unter Wasserstoffentwicklung zu Graphit und Alkalihydroxid zersetzt. Die große Reaktivität des eingelagerten Metalls zeigt sich auch an der katalytischen Wirkung von $[C_8]_{Gr}K$ bei der Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Äthylen¹² und bei gewissen Polymerisationsreaktionen¹³.

In Abb. 2 ist die Kristallstruktur^{10, 14} der 1. Stufe $[C_8]_{Gr}Me$ am Beispiel der Kaliumverbindung dargestellt. Im Gitter folgen abwechselnd Kohlenstoff- und Kaliumschichten. Durch die Einlagerung der K-Schichten vergrößert sich der Abstand der C-Schichten von 3,35 auf 5,41 Å (Abstände für $[C_8]_{Gr}Rb = 5,61$ Å, für $[C_8]_{Gr}Cs = 5,95$ Å). Die K-Atome bilden unter sich ein Dreiecknetz, das sich dem C-Sechsecknetz anpaßt. Während im ursprünglichen Graphit benachbarte C-Schichten gegeneinander versetzt sind (vgl. Abb. 1), haben in den Alkaligraphitverbindungen $[C_8]_{Gr}Me$ alle C-Schichten identische Lagen übereinander. Die K-Atome besetzen die

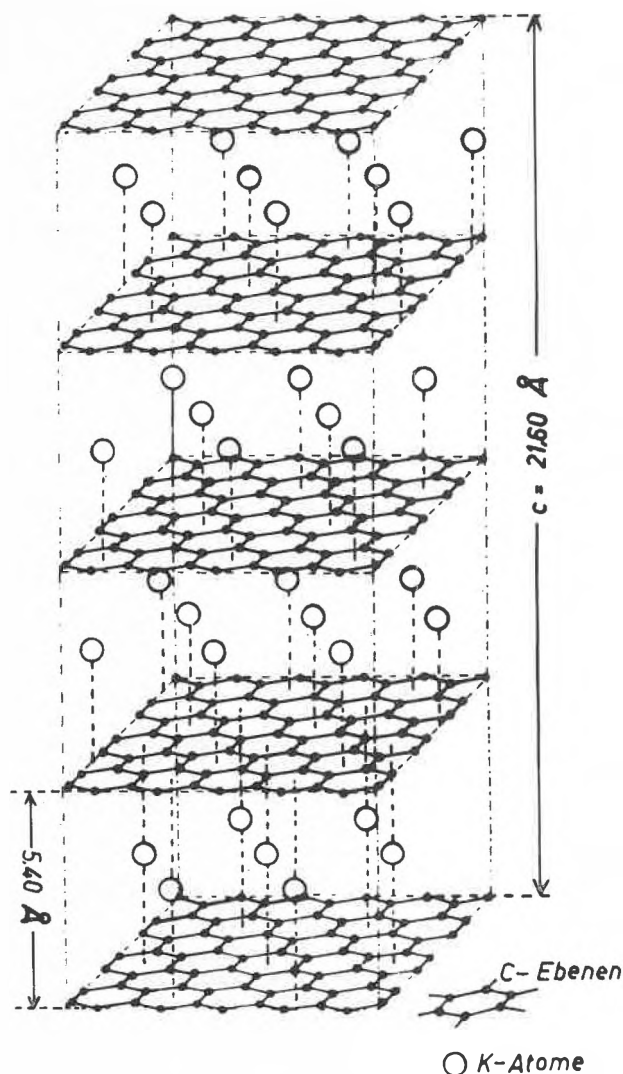


Abb. 2. Kristallstruktur von Kaliumgraphit $[C_8]_{Gr}K$

Plätze über bzw. unter der Mitte eines C-Sechsecks und sind von insgesamt 12 C-Atomen in gleichem Abstand umgeben. Auch in den alkaliärmeren Stufen nehmen stets diejenigen C-Ebenen, die einer Alkalischicht benachbart sind, die gleichen Lagen ein, während die anderen Ebenen wie im Graphit gegeneinander versetzt sind. Aus Abb. 3 ist die Schichtenfolge der alkaliärmeren Stufen zu ersehen.

Die Zusammensetzung $[C_8]_{Gr}Me$ für die 1. Stufe ist im wesentlichen durch geometrische Faktoren bedingt. Ein Alkali-Ion reicht über ein C-Sechseck hinaus. Daher können nur die Plätze über bzw. unter jedem 2. Sechseck mit Alkali-Ionen besetzt werden. Am Beispiel des Beryllium- und Aluminiumgraphits wird weiter unten gezeigt werden, daß kleine Metall-Ionen eine engere Packung bilden. In den alkaliärmeren Stufen (2., 3., 4., usw.) bilden die Alkali-Ionen unter sich ein Sechsecknetz, das sich aus dem Dreiecknetz durch Herausnahme jedes 3. Alkali-Ions ableitet. Infolge dieser weniger dichten

⁸ K. FREDENHAGEN und G. CADENBACH, *Z. anorg. allg. Chem.* 158 (1926) 249; K. FREDENHAGEN und H. SÜCK, *ebenda* 178 (1929) 353.

⁹ Die Bildungsenthalpie von $[C_8]_{Gr}K$ aus Graphit und geschmolzenem Kalium wurde von L. QUATERNANN und W. PRIMAK, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 806 zu $\Delta H = -7,8$ kcal bestimmt.

¹⁰ W. RÜDORFF und E. SCHULZE, *Z. anorg. allg. Chem.* 277 (1954) 156.

¹¹ A. HEROLD, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 232 (1951) 838.

¹² H. PODALL und W. E. FOSTER, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 82, 401.

¹³ J. PARROD und G. BEINERT, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Moscow (USSR), Papers and Summaries Section II.*

¹⁴ A. SCHLEEDER und M. WELLMANN, *Z. physik. Chem. Abt. B* 18 (1932) 1.

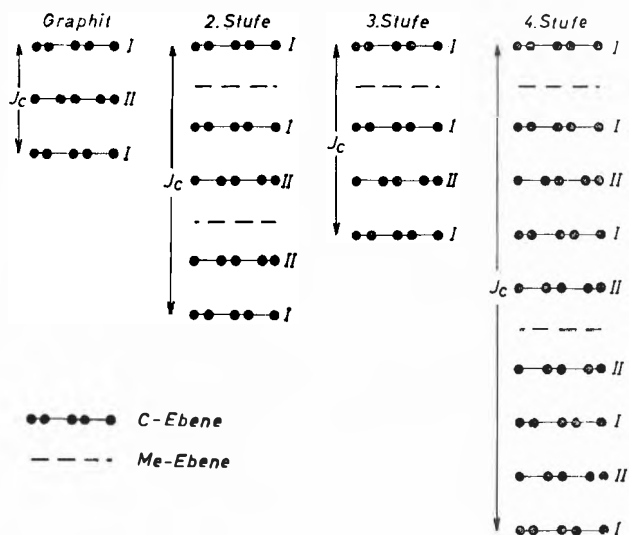


Abb. 3. Schichtenfolge in der 2. bis 4. Stufe der Alkaligraphitverbindungen (Schnitt durch die C-Ebenen der Abb. 1)

ten Packung der Alkali-Ionen sinkt der Me-Gehalt beim Übergang von der 1. zur 2. Stufe um mehr als die Hälfte.

Die Alkaligraphitverbindungen können als intermetallische Verbindungen aufgefaßt werden, in denen sich aber schon ein gewisser polarer Charakter entsprechend der Grenzformel Graphit Me^+ bemerkbar macht, wie dies auch von anderen intermetallischen Verbindungen zwischen einem edlen und einem unedlen Metall her bekannt ist. Durch den Übertritt von Elektronen des Metalls in das Leitfähigkeitsband des Graphits nimmt die Zahl der Ladungsträger zu. Daher zeigen die Alkaligraphitverbindungen eine höhere Leitfähigkeit als der Ausgangsgraphit¹⁵. Mit der Einlagerung des Alkalimetalls ist weiterhin ein Verlust des anomal hohen Diamagnetismus des Graphits verbunden, die Alkaligraphitverbindungen besitzen einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus¹⁰ wie er für ein Metall charakteristisch ist.

Während die genannten drei Metalle Kalium, Rubidium und Cäsium gegenüber Graphit eine große Tendenz zur Bildung von Einlagerungsverbindungen zeigen, reagiert Natrium in sehr viel geringerem Ausmaß. Bei etwa 400°C bildet sich ein violetter Natriumgraphit^{16, 17} mit der Idealformel $[\text{C}_{64}]_{\text{Cr}}\text{Na}$. Trotz weitgehender Variierung der Reaktionsbedingungen ist es bis heute noch nicht gelungen, natriumreichere Verbindungen, etwa eine 1. oder 2. Stufe, darzustellen. Lithium reagiert mit Graphit oberhalb 500° unter Bildung des Carbids Li_2C_2 . Ob ein hierbei intermediär auftretendes gelbes Produkt

mit der Bruttozusammensetzung C_4Li eine Einlagerungsverbindung darstellt, ist noch nicht gesichert¹⁸. Die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium setzen sich mit Graphit in der Hitze nur zu Carbiden um.

II 2. Alkali- und Erdalkaliammingraphitverbindungen

Wie aus dem Vorangehenden zu entnehmen ist, besteht eine deutliche Abstufung in der Reaktionsfähigkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle im geschmolzenen oder gasförmigen Zustand gegenüber Graphit, indem nur die am stärksten elektropositiven Metalle Cäsium, Rubidium und Kalium metallreiche Verbindungen bilden, Natrium unvollständig und die Erdalkalimetalle überhaupt nicht reagieren. Diese Unterschiede verschwinden aber weitgehend, wenn die Metalle gelöst in flüssigem Ammoniak zur Anwendung kommen. Beim Eintragen von Graphit in die tiefblauen Lösungen tritt sehr schnell Entfärbung der Lösung ein. Ist genügend Metall vorhanden, so entstehen dunkelblaue Metallammingraphitverbindungen^{19, 20}.

Zur Isolierung werden die Präparate in einer geschlossenen Apparatur mit flüssigem Ammoniak gewaschen, bis das Ammoniak farblos abläuft, was meist schon nach ein- bis zweimaligem Waschen der Fall ist. Sodann wird bei Zimmertemperatur unter schwachem Evakuieren das anhaftende Ammoniak entfernt.

Tabelle 1. Alkali- und Erdalkaliammingraphitverbindungen (1. Stufe)

Analytische Zusammensetzung	Gitterkonstante in c-Richtung J_c [Å]	Analytische Zusammensetzung	Gitterkonstante in c-Richtung J_c [Å]
$\text{C}_{10,6}\text{Li}(\text{NH}_3)_{1,6}$	6,6 ₂		
$\text{C}_{13,6}\text{Na}(\text{NH}_3)_{2,0}$	6,6 ₃		
$\text{C}_{12,5}\text{K}(\text{NH}_3)_{2,1}$	6,5 ₆	$\text{C}_{12,4}\text{Ca}(\text{NH}_3)_{2,2}$	6,6 ₂
$\text{C}_{11,9}\text{Rb}(\text{NH}_3)_{2,0}$	6,5 ₈	$\text{C}_{11,3}\text{Sr}(\text{NH}_3)_{2,4}$	6,4
$\text{C}_{12,8}\text{Cs}(\text{NH}_3)_{2,2}$	6,5 ₈	$\text{C}_{10,9}\text{Ba}(\text{NH}_3)_{2,5}$	6,4

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, liegt die analytisch ermittelte Zusammensetzung der an Alkali bzw. Erdalkalimetall reichsten Verbindungen nahe bei der Idealformel $[\text{C}_{12}]_{\text{Cr}}\text{Me}(\text{NH}_3)_2$. Die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung erhält man auch beim Eintragen von $[\text{C}_8]_{\text{Cr}}\text{Me}$ in flüssiges Ammoniak, wobei ein Drittel des eingelagerten Metalls aus dem Graphit herausgelöst wird und dafür zwei Molekeln NH_3 in das Gitter eintreten.

Die Verbindungen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Beim Eintragen in eine ätherische Lösung von Benzophenon entsteht sofort das blaue Benzophenonkalium²¹. Versucht man durch Abbau im Va-

¹⁵ F. R. M. McDONNELL, R. C. PINK und A. R. UBELLOHDE, *J. Chem. Soc. [London]* 1951, 191.

¹⁶ R. C. ASHER und S. A. WILSON, *Nature [London]* 181 (1958) 409; R. C. ASHER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10 (1959) 238.

¹⁷ Nach eigenen unveröffentlichten Versuchen mit SICK (1959) erhält man ausgehend von feinteiligem Flockengraphit eine 6. Stufe mit $J_c = 21,25$ Å.

¹⁸ A. HÉROLD, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 999.

¹⁹ W. RÜDORFF, E. SCHULZE und O. RUBISCH, *Z. anorg. allg. Chem.* 282 (1955) 232.

²⁰ O. RUBISCH, Dissertation, Universität Tübingen 1956.

²¹ Unveröffentlichte Versuche von G. WINTER, Tübingen 1964.

kum die Verbindungen NH_3 -frei zu erhalten, so tritt schon unterhalb 100° Zersetzung unter Amidbildung und Wasserstoffentwicklung ein.

Die Verbindungen haben die Struktur einer 1. Stufe. Die Aufweitung des Graphitgitters ist mit einem Schichtabstand von $6,6 \text{ \AA}$ größer als in den NH_3 -freien Alkaliverbindungen. Bietet man dem Graphit weniger Metall an, als der Zusammensetzung der 1. Stufe entspricht, so entsteht eine 2. Stufe mit der angenäherten Zusammensetzung $[\text{C}_{28}]_{\text{Gr}}\text{Me}(\text{NH}_3)_{2-4}$.

Anstelle von Ammoniak können auch andere N-haltige Molekeln mit dem Metall zusammen eingelagert werden. So reagiert die Lösung von Lithium in Methylamin mit Graphit zu blauem $[\text{C}_{12}]_{\text{Gr}}\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2$ mit einem Schichtebenenabstand von $6,9 \text{ \AA}$. Mit Äthylen-diamin und Lithium erhält man die Verbindung $[\text{C}_{28}]_{\text{Gr}}\text{Li en}_{1,0}$ (2. Stufe) mit einem Schichtebenenabstand von $8,5 \text{ \AA}$. Die Aufweitung des Graphitgitters wird also wesentlich durch die Aminkomponente bestimmt, sie wächst vom NH_3 über CH_3NH_2 zum $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Daß auch diese Ammoniak bzw. Amine enthaltenden Verbindungen noch weitgehend metallischen Charakter besitzen, folgt aus ihrem schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der fast genauso groß ist wie der der NH_3 -freien Verbindungen²².

Das gleichartige Verhalten der in Ammoniak gelösten Metalle gegenüber Graphit ist dadurch bedingt, daß sich alle Alkali- und Erdalkalimetalle in den blauen Lösungen im gleichen Zustand befinden. Die Metalle sind in verdünnten Lösungen praktisch vollkommen ionisiert. Die blaue Farbe rührt von den durch NH_3 -Molekeln «solvatisierten» Elektronen her. Daher zeigen auch alle Lösungen das gleiche Absorptionsspektrum mit einer breiten, vom sichtbaren Gebiet bis ins nahe Ultrarot ansteigenden Bande, deren Maximum bei $1500 \text{ m}\mu$ liegt²³. Die Anregungsenergie der Elektronen ist in diesen Lösungen verhältnismäßig klein und hat, was wesentlich ist, für alle Metallösungen praktisch den gleichen Wert. Der Übertritt von Elektronen aus der Lösung in das Graphitgitter und die damit gekoppelte Einwanderung von Metallkationen zusammen mit NH_3 -Molekeln werden daher sehr viel leichter stattfinden als eine Reaktion zwischen Graphit und den Metallen im Dampfzustand, denn in letzterem Fall spielt die Ionisierungsenergie der Metalle eine Rolle^{15, 24}. Diese steigt aber bekanntlich vom Cäsium zum Lithium und von den Alkali- zu den Erdalkalimetallen beträchtlich an.

Anmerkung bei der Korrektur: Eine Einlagerung von Lithium und Natrium ohne gleichzeitige Einlagerung von Lösungsmittelmolekeln ist in jüngster Zeit C. STEIN und Mitarbeitern (*C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 260 [1965] 4503) durch Umset-

zung von Graphit mit Naphthalin-Lithium bzw. -Natrium in Tetrahydrofuran gelungen. Als alkalireichste Verbindungen wurden $[\text{C}_{18}]_{\text{Gr}}\text{Li}$ und $[\text{C}_{30}]_{\text{Gr}}\text{Na}$ erhalten.

II 3. Europiumgraphit

In flüssigem Ammoniak sind außer den Alkalimetallen sowie Calcium, Strontium und Barium nur noch Europium und Ytterbium gut löslich^{25, 26}. Die Sonderstellung gerade dieser beiden Elemente aus der Lanthanidengruppe, die sich auch in auffallend großen, den Erdalkalimetallen vergleichbaren Werten für die Atomvolumina zeigt, hängt damit zusammen, daß im Europium- und Ytterbiummetall zweifach positiv geladene Kationen vorliegen, während am Aufbau der übrigen Metalle der Seltenen Erden nur dreifach geladene Ionen beteiligt sind. In den blauen Europium-Ammoniak-Lösungen, deren Spektrum mit dem der Alkali-Ammoniak-Lösungen übereinstimmt, liegen nach magnetischen Messungen Eu^{2+} -Ionen vor²⁷.

Beim Eintragen von Graphit in die Europium-Ammoniak-Lösung erhält man nach einiger Zeit einen stark gequollenen, violetten Graphit. Nach Waschen mit flüssigem Ammoniak hinterbleibt ein blaues Produkt mit der Zusammensetzung $[\text{C}_{18-18}]_{\text{Gr}}\text{Eu}(\text{NH}_3)_3$. Sehr wahrscheinlich hat diese Verbindung die Struktur einer 2. Stufe.

Von besonderem Interesse ist das magnetische Verhalten der Europium-Einlagerungsverbindung. Die Suszeptibilität von reinem Europiummetall^{28, 29} gehorcht bis herab zu etwa 150°K dem Curie-Weißschen Gesetz mit einem sehr niedrigen Θ -Wert von $+15^\circ$ und ergibt ein Moment von $8,2 \text{ BM}$ (für Eu^{2+} -Ionen beträgt der theoretische Wert $7,9 \text{ BM}$). Unterhalb 150°K treten Abweichungen von dem Curie-Weißschen Gesetz auf, und bei etwa 100°K liegt ein Curie-Punkt, unterhalb dem die Suszeptibilitäten feldstärkenabhängig werden. Europium-Graphit zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, nur fehlt die Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen³⁰. Das magnetische Moment des eingelagerten Europiums liegt mit $8,1 \text{ BM}$ immer noch deutlich über dem Wert für freie Eu^{2+} -Ionen in ionogenen Verbindungen und steigt bei 77° auf 10 BM an. Dies spricht dafür, daß der Zustand des Europiums im eingelagerten Zustand sich nur wenig von dem im reinen Metall unterscheidet, d. h. daß der Europiumgraphit eine überwiegend intermetallische Verbindung ist mit einem nur sehr geringen Anteil einer polaren Grenzform Graphit²⁻ Eu^{2+} .

Nach orientierenden Versuchen läßt sich auch ein Ytterbiumgraphit darstellen³¹.

²⁵ W. C. WARF und W. L. KORST, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1590.

²⁶ W. L. JOLLY, *Progr. Inorg. Chem.* 1 (1959) 235.

²⁷ W. OSTERTAG, W. RÜDORFF und H. SUHR, *Z. Naturforsch.* 20 b (1965) 599.

²⁸ W. KLEMM und M. BOMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 231 (1937) 138.

²⁹ R. M. BOZORTH und J. H. VAN VLECK, *Physic. Rev.* 118 (1960) 1493.

³⁰ W. OSTERTAG, Dissertation Tübingen 1963.

³¹ Unveröffentlichte Versuche G. WINTER, Tübingen 1965.

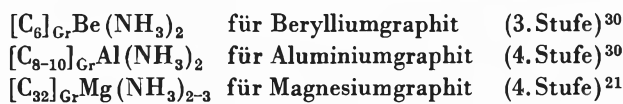
²² W. SPRIESSLER, Dissertation Tübingen 1960.

²³ Siehe dazu: A. BLADES und W. HODGINS, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 411; L. PAOLINI, *Gazz. Chim. Ital.* 90 (1961) 518.

²⁴ G. R. HENNIC, *Proceedings of the 1st and 2nd Conference on Carbon*, University of Buffalo, 1956, S. 103.

II 4. Beryllium-, Magnesium-, Aluminium- u. a. Metallgraphitverbindungen

Beryllium, Magnesium und Aluminium reagieren mit Graphit bei hohen Temperaturen unter Carbidbildung. In flüssigem Ammoniak sind die genannten Metalle nicht löslich³². Aber man erhält intensiv blaue und reaktionsfähige Lösungen dieser Metalle, wenn man die Lösung eines in flüssigem Ammoniak löslichen Metallsalzes, z. B. BeJ_2 , MgJ_2 oder AlJ_3 , mit einer Anode aus dem betreffenden Metall elektrolysiert³³. Diese blauen Lösungen reagieren mit Graphit in analoger Weise wie die blauen Alkalimetalllösungen. Experimentell geht man dabei am besten so vor, daß man die Elektrolyse in Gegenwart von feinteiligem Graphit, der durch Rühren laufend aufgewirbelt wird, durchführt, bis die Lösung nicht mehr durch den Graphit entfärbt wird. Eine geringfügige Zersetzung der nicht sehr beständigen Lösungen unter Bildung der Metallamide läßt sich dabei allerdings nicht ganz vermeiden, und da die Amide sich in flüssigem Ammoniak nicht lösen, sind die Metallgraphitverbindungen meist durch kleine Mengen Metallamid verunreinigt. Unter Berücksichtigung dieser nicht sehr ins Gewicht fallenden Verunreinigungen ergibt sich die Idealformel für die metallreichsten Einlagerungsverbindungen zu



Diese Metallgraphitverbindungen sehen tiefschwarz bis blautichigschwarz aus und sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Berylliumgraphit tritt als 3. Stufe auf, Aluminium- und Magnesiumgraphit bilden eine 4. Stufe. Durch die Einlagerung des Metalls wird der Abstand der benachbarten C-Ebenen von 3,35 auf 5,54 Å im Berylliumgraphit, auf 5,9 Å in Magnesiumgraphit und auf 5,95 Å im Aluminiumgraphit aufgeweitet. Diese Werte ergeben sich aus den Identitätsperioden in Richtung der c-Achse unter der Annahme, daß der Abstand der übrigen C-Ebenen, zwischen die kein Metall eingelagert ist, ebenso groß ist wie im reinen Graphit.

Für eine 3. bzw. 4. Stufe ist das Verhältnis von 1 Be : 6 C-Atomen bzw. 1 Al : 8–10 C-Atomen überraschend hoch, wenn man damit die Zusammensetzung der aus Ammoniak erhaltenen 1. Stufe der Alkaligraphitverbindungen $[\text{C}_{12}]_{\text{Gr}}\text{Me}(\text{NH}_3)_2$ vergleicht. Bei der Besprechung der Struktur der Alkaligraphitverbindungen in II 1 wurde schon darauf hingewiesen, daß die Alkali-Atome wegen ihrer Größe nur die Plätze über und unter jedem zweiten C-Sechseck besetzen. Die Ionen von Beryllium ($r_{\text{Be}^{2+}} = 0,34 \text{ Å}$) und Aluminium ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ Å}$) sind jedoch sehr

viel kleiner, so daß diese Ionen eine dichtere Packung bilden können. Nimmt man an, daß im Berylliumgraphit sich über jedem C-Sechseck ein Be^{2+} -Ion befindet, so ergibt sich für eine 3. Stufe mit einer Berylliumschicht auf drei C-Ebenen genau das analytisch gefundene Verhältnis von 1 Be auf 6 C-Atome. Abb. 4 zeigt die Struktur ohne Berücksichtigung der NH_3 -Molekeln. Die für dieses Modell berechneten Intensitäten der (00 l)- und (10 l)-Interferenzen geben die gefundene Intensitätsfolge richtig wieder. Für die 4. Stufe Aluminiumgraphit folgt bei gleich dichter Packung der Al-Ionen ein Atomverhältnis von 1 Al : 8 C in befriedigender Übereinstimmung mit den analytisch gefundenen Werten.

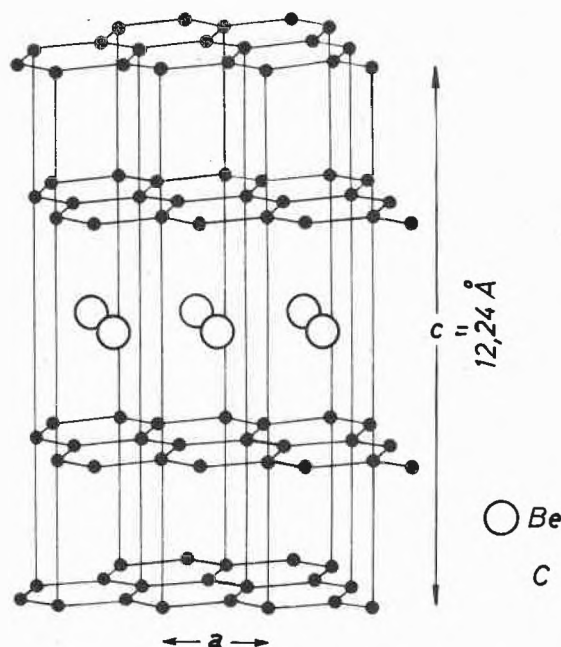


Abb. 4. Kristallstruktur von Berylliumgraphit (3. Stufe)

Die Zusammensetzung der 4. Stufe Magnesiumgraphit mit 1 Mg auf 32 C-Atome läßt sich strukturell mit der Annahme erklären, daß die Mg-Ionen in jeder 4. Schichtenlücke des Graphitgitters eine Dreieckpackung wie die Alkali-Ionen in der 1. Stufe der Alkaligraphitverbindungen $[\text{C}_8]_{\text{Gr}}\text{Me}$ bilden. Aber damit ergibt sich die Frage, warum die Mg^{2+} -Ionen, deren Radius ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,66 \text{ Å}$) nicht sehr viel größer als der der Al-Ionen ist, eine soviel weniger dichte Packung bilden als die Al-Ionen im Aluminiumgraphit. Weiterhin läßt sich vorläufig noch keine befriedigende Antwort auf die Frage geben, warum mit Magnesium bzw. Aluminium als metallreichste Verbindung nur eine 4. Stufe erhalten wird, Beryllium dagegen als 3. Stufe auftritt, während die anderen Erdalkalimetalle sowie die Alkalimetalle sogar in jede Schichtenlücke unter Bildung einer 1. Stufe eingelagert werden. Vermutlich spielen dabei die Elektronegativität der einzelnen Metalle und die Elektronenkonzentration

³² Nach F. G. COTTRELL, *J. Physic. Chem.* 18 (1914) 85 und G. E. GIBSON und W. L. ARGO, *Physic. Rev.* [2] 7 (1916) 33 nimmt flüssiges NH_3 in Berührung mit reinem Magnesium im Laufe einer Woche eine schwach blaue Farbe an.

³³ McELROY, A. D., J. KLEINBERG und A. W. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5178.

im Leitfähigkeitsband der Einlagerungsverbindung eine wesentliche Rolle. So ist beispielsweise leicht einzusehen, daß eine 1. Stufe Berylliumgraphit, die bei einer gleich dichten Packung der Be^{2+} -Ionen, wie sie in der 4. Stufe vorliegt, die Zusammensetzung $[\text{C}_2]_{\text{Gr}}\text{Be}$ haben sollte, nicht existenzfähig sein kann, weil jedes in den Graphit eintretende Be-Atom zwei Elektronen mitbringt und damit der Graphit pro C-Atom ein Elektron aufnehmen müßte. Bemerkenswert ist, daß die mit Metall «gesättigten» 3. bzw. 4. Stufen noch in der Lage sind, andere, stärker elektropositive Metalle unter Besetzung der noch freien Schichtenlücken einzulagern. So wird beim Eintragen von Magnesiumgraphit in eine blaue Kalium-Ammoniak-Lösung diese entfärbt, und man erhält eine 1. Stufe Kalium-Magnesium-Graphit³¹.

Außer den bisher genannten Metallen Beryllium, Magnesium und Aluminium lassen sich auch noch einige andere unedle Metalle, die für sich in Ammoniak nicht löslich sind, anodisch in Lösung bringen. Wie Versuche aus jüngster Zeit im Tübinger Laboratorium ergeben haben, kann man dabei auf den Zusatz des Metalljodids, das zur Erzielung der notwendigen Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks dient, präparativ aber nicht immer einfach darzustellen ist, verzichten und dafür eine geringe Menge Ammoniumjodid lösen. Zu Beginn der Elektrolyse werden zunächst die Ammonium-Ionen des zugesetzten Jodids an der Kathode entladen und unter Ammoniak- und Wasserstoffbildung zersetzt. Erst wenn dieser Vorgang beendet ist, treten an der Kathode blaue Schlieren auf, die in die Lösung einwandern. Bei Gegenwart von Graphit wird die Lösung dann schnell entfärbt. Nach diesem Verfahren lassen sich beispielsweise Lanthan-, Cer- und Samariumgraphit darstellen. Für den Samariumgraphit wurde die Zusammensetzung zu $[\text{C}_{18}]_{\text{Gr}}\text{Sm}(\text{NH}_3)_{2-3}$ gefunden³⁴. Auch ein weniger unedles Metall, wie z. B. Uran, das bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak anodisch zwar in Lösung geht, sich aber kathodisch wieder abscheidet, kann in Graphit eingelagert werden, wenn die Lösung Kaliumjodid enthält. Zusammen mit dem Uran wird dann allerdings auch Kalium eingelagert. Auf diesem Weg dürften noch weitere reine und gemischte Metallgraphitverbindungen darzustellen sein.

III. Einlagerung von Metallen in das Gitter von Metalldichalkogeniden MeX_2

Nach den in den vorangehenden Abschnitten entwickelten Vorstellungen über die Reaktionsweise des Graphits und die Bindungsverhältnisse in den Graphitverbindungen wird man erwarten können, daß auch andere in Schichtengittern kristallisierende Elemente oder Verbindungen zur Einlagerung von stark elektroposi-

ten Metallen befähigt sind, vorausgesetzt, daß das Wirtsgitter drei Bedingungen erfüllt:

1. Die Bindungen innerhalb der Schichten müssen stark sein, damit die Schichten als Ganzes bei der Einlagerung des Metalls erhalten bleiben.
2. Zwischen den Schichten dürfen nur schwache Kräfte wirksam sein, damit der Reaktionspartner leicht in das Gitter eintreten kann.

Diese beiden Bedingungen allein genügen aber noch nicht für eine Einlagerung, wie das Beispiel des Borstickstoffs, BN, zeigt. Dieser besitzt zwar die gleiche Struktur wie Graphit, bildet aber keine Metalleinlagerungsverbindungen³⁵, weil die dritte Bedingung, das Vorhandensein eines Leitfähigkeitsbandes, im Borstickstoff nicht erfüllt ist³⁶. Dagegen erfüllen eine Reihe von Metalldichalkogeniden, wie MoS_2 , WS_2 , WSe_2 u. a., die genannten drei Bedingungen.

Diese Chalkogenide kristallisieren im sogenannten MoS_2 -Typ, vgl. dazu Abb. 5. Das Gitter ist aus MoS_2 -Schichtpaketen aufgebaut, die aus einer Molybdän-schicht in der Mitte und je einer S-Schicht darüber und darunter gebildet werden. Bemerkenswert an dieser Struktur ist, daß die Mo-Atome von 6 S-Atomen nicht oktaedrisch, sondern prismatisch umgeben sind. Benachbarte Schichtpakete sind basisparallel gegeneinander verschoben, so daß die Identitätsperiode in c-Richtung mit $12,19 \text{ \AA}$ 2 MoS_2 -Schichtpakete umfaßt. Die MoS_2 -Schichten werden durch starke, überwiegend homöopolare Mo-S-Bindungen zusammengehalten, während zwischen den einzelnen Schichtpaketen nur schwache, zwischenmolekulare Kräfte wirksam sind, wie aus der leichten Spaltbarkeit des MoS_2 parallel zur hexagonalen Ebene hervorgeht (MoS_2 als Schmiermittel). Auch die dritte der obengenannten Bedingungen erfüllt MoS_2 : es ist ein Elektronenhalbleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit³⁷ von $\sigma = 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Für WS_2 wurde $\sigma = 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden³⁸. Die beiden d-Elektronen des Mo^{4+} ($4d^2$) bzw. W^{4+} ($5d^2$) sind nicht ausschließlich bei den Metallkationen lokalisiert. Durch die Ausbildung eines Leitfähigkeitsbandes können die Dichalkogenide dieses Typs als Elektronenakzeptoren gegenüber elektropositiven Metallen auftreten.

III 1. Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Verbindungen

Die Umsetzung von MoS_2 bzw. WS_2 mit geschmolzenem Kalium oder Natrium verläuft bei gelindem Erwärmen sehr heftig und führt, wenn genügend Alkali-

³⁴ Nach einer Privatmitteilung von W. OSTERTAG (1964), zurzeit Air Force Materials Laboratory, Yellow-Springs (Ohio).

³⁵ W. RÜDORFF und E. STUMPP, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 459.

³⁶ Reiner Borstickstoff ist weiß und ein Nichtleiter. Nach R. TAYLOR und C. A. COULSON, *Proc. Phys. Soc. [London]* A 65 (1932) 834 ist im BN das Leitfähigkeitsband durch eine Energiedifferenz von 4,6 eV von dem unteren besetzten Band getrennt.

³⁷ C. TUBANDT, in WIEN-HARMS, *Handbuch der Experimentalphysik*, Band 12 I, S. 383.

³⁸ E. FRIEDRICH, *Z. Physik* 31 (1925) 813, 34 (1925) 637.

Tabelle 2. Alkali-MeX₂-Einlagerungsverbindungen

Analytische Zusammen- setzung	J _c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]	Analytische Zusammen- setzung	J _c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]	Analytische Zusammen- setzung	J _c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]
WS ₂	12,3 ₆	—	MoS ₂	12,3 ₀	—	ReS ₂	12,1 ₀	—
Li _{0,5} (NH ₃) _{0,6} WS ₂	19,0 ₈	3,36	Li _{0,6} (NH ₃) _{0,6} MoS ₂	19,0 ₀	3,35	—	—	—
Na _{0,5} WS ₂	15,0 ₈	1,36	Na _{0,6} MoS ₂	15,0 ₀	1,35	—	—	—
K _{0,5} WS ₂	16,3 ₈	2,01	K _{0,6} MoS ₂	16,2 ₀	1,95	K _{0,6} ReS ₂	15,5 ₀	1,65
Rb _{0,5} WS ₂	17,1 ₈	2,41	—	—	—	Rb _{0,6} ReS ₂	16,3 ₆	2,05
Cs _{0,5} WS ₂	17,8 ₈	2,76	Cs _{0,5} MoS ₂	17,7 ₈	2,74	—	—	—
WSe ₂	12,9 ₇	—	MoSe ₂	12,9 ₃	—	—	—	—
K _{0,4} WSe ₂	—	—	K _{0,5} MoSe ₂	17,1 ₄	2,22	—	—	—

metall vorhanden ist, zu Molybdän bzw. Wolfram und Alkalisulfid. Auf diesem Weg ist daher keine Einlagerung zu erreichen. Dagegen findet eine solche statt, wenn das Metallsulfid in die blaue Alkali-Ammoniak-Lösung eingetragen wird. Bei hinreichender Menge an MeS₂ wird die blaue Lösung in kurzer Zeit vollständig entfärbt. Gibt man nur soviel Metallsulfid hinzu, daß die überstehende Lösung noch blau bleibt, so erhält man schwarze bis blauschwarze Präparate, die auch bei längerem Behandeln mit flüssigem Ammoniak an dieses kein Al-

kalimetall mehr abgeben. Sie sind pyrophor und werden durch Wasser in stürmischer Reaktion unter H₂-Entwicklung und Bildung von Alkalihydroxid zersetzt. Als Rückstand hinterbleibt ein nur noch Spuren Alkali enthaltendes MeS₂:



In analoger Weise wie MoS₂ reagieren MoSe₂, WSe₂, ReS₂, NbS₂ und TaS₂. Die Telluride MoTe₂ und WTe₂ bilden dagegen keine Einlagerungsverbindungen. Sie werden durch die Alkali-Ammoniak-Lösung zu Metall reduziert.

Die maximal aufgenommene Menge Alkalimetall ist, wie aus der Zusammenstellung der bisher analysierten Verbindungen in Tabelle 2 hervorgeht, vom Natrium bis zum Cäsium annähernd gleich, aber für die einzelnen Chalkogenide deutlich verschieden. Sie nimmt vom WS₂ über MoS₂ zum ReS₂ zu. Die beiden Selenide MoSe₂ und WSe₂ binden etwas weniger Alkalimetall als die entsprechenden Sulfide. Diese spezifischen Unterschiede in bezug auf die gebundene Menge Alkalimetall können nicht durch den Raumbedarf bedingt sein, denn aus den Gitterdimensionen der Ausgangschalkogenide läßt sich berechnen, daß Platz genug vorhanden ist, um 1 Alkalimetall-Atom pro 1 MeX₂ ins Gitter aufzunehmen. Die Abstufung im Alkaligehalt muß vielmehr mit einer Abstufung der Bindungsverhältnisse bzw. mit der verschiedenen Elektronegativität der einzelnen Metallchalkogenide zusammenhängen.

Während die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Alkaligraphitverbindungen unabhängig von der Natur des Alkalimetalls stets 2 Molekeln NH₃ pro Alkalimetall-Atom binden, sind die MeX₂-Einlagerungsverbindungen vom Natrium bis zum Cäsium NH₃-frei, nur die Lithiumverbindungen treten als Ammine auf, und zwar mit 1 NH₃ pro 1 Li.

III 2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Die Struktur der Ausgangsmetallchalkogenide wird durch die Einlagerung nur wenig verändert. Die MeX₂-Schichtpakete bleiben als Ganzes erhalten, wobei die hexagonale *a*-Achse (3,18 Å für MoS₂) die dem Abstand

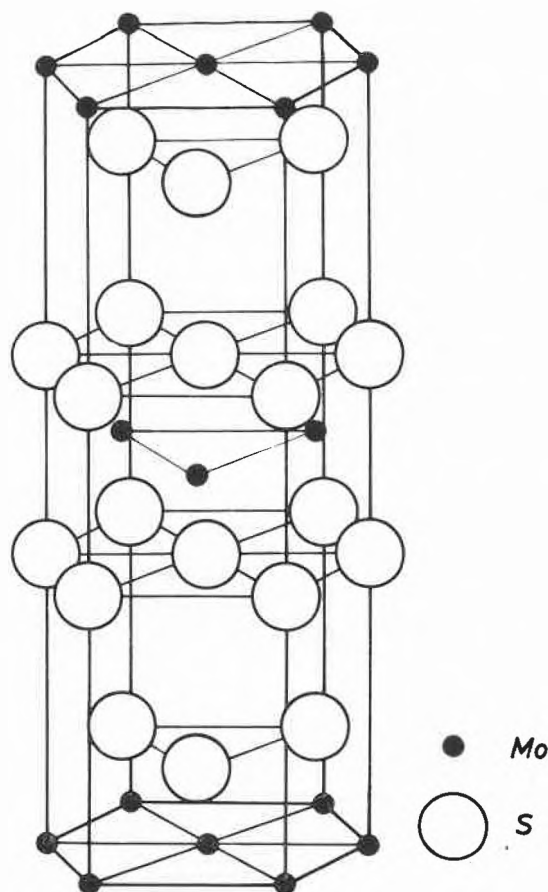


Abb. 5. Kristallstruktur von Molybdädisulfid

Me-Me bzw. S-S innerhalb der Schichten entspricht, nur um 0,01 bis 0,03 Å größer wird. Zwischen zwei MeX_2 -Schichtpaketen ist je eine Alkalimetallschicht eingelagert, wodurch der senkrechte Abstand zwischen den Schichtpaketen vergrößert wird. Die Aufweitung in Richtung der *c*-Achse, d.h. die durch die eingelagerte Alkalischicht hervorgerufene Abstandsvergrößerung zwischen benachbarten MeX_2 -Schichtpaketen, wächst, wie zu erwarten ist, mit zunehmender Größe des Alkalimetalls vom Natrium zum Cäsium, vgl. die Werte in Tabelle 2, letzte Spalte. Die Aufweitung in den MoS_2 - und WS_2 -Verbindungen ist fast genau so groß wie in den entsprechenden NH_3 -freien Alkaligraphitverbindungen. Auffallend ist, daß die Aufweitung für ein und dasselbe Alkalimetall bei den verschiedenen MeX_2 -Verbindungen von der Menge des eingelagerten Alkalimetalls abhängig ist, und zwar in dem Sinn, daß die Aufweitung mit steigender Alkalimenge kleiner wird, vgl. zum Beispiel $K_{0,5}\text{WS}_2 = 2,00 \text{ Å}$, $K_{0,6}\text{MoS}_2 = 1,95 \text{ Å}$, $K_{0,8}\text{ReS}_2 = 1,65 \text{ Å}$. Die auffallend große Aufweitung in den beiden Lithiumverbindungen, die mit $3,35 \text{ Å}$ sogar die Aufweitung in den Cäsiumverbindungen übertrifft, ist durch die zusätzlich an die Li-Ionen gebundenen NH_3 -Molekeln bedingt.

Ein charakteristischer Unterschied gegenüber den Metallgraphitverbindungen besteht darin, daß keine stufenweise Einlagerung des Metalls eintritt. Bietet man dem Metallchalkogenid weniger Alkalimetall an, als zur Bildung der «1.Stufe» erforderlich ist, so bleibt ein entsprechender Anteil MeX_2 unverändert.

Interessant und für die Bindungsverhältnisse aufschlußreich ist das magnetische Verhalten der Einlagerungsverbindungen. Sie sind diamagnetisch wie die Ausgangssulfide MoS_2 und WS_2 , doch ist mit der Einlagerung des Alkalimetalls eine deutliche Erniedrigung des Diamagnetismus verbunden. Das bedeutet, daß dem Diamagnetismus der Ausgangssulfide in den Einlagerungsverbindungen ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus überlagert ist. Dieser Paramagnetismus, bezogen auf 1 g-Atom eingelagertes Alkalimetall, liegt in der Größe von $\chi_{\text{At}} = +80$ bis $+100 \cdot 10^{-6}$ und entspricht damit dem temperaturunabhängigen Paramagnetismus eines Metalls. Die Verbindungen besitzen also überwiegend metallischen Charakter, wie dies auch schon aus ihrem pyrophoren Verhalten und ihrer Reaktion mit Wasser hervorgeht. Aber der metallischen Bindung wird zweifellos auch ein gewisser Anteil einer

polaren Bindung überlagert sein, den man durch die Grenzformel $\text{A}^+(\text{MeX}_2)^-$ ausdrücken kann. Diese Formel soll zum Ausdruck bringen, daß die mit dem Alkalimetall in das MeX_2 -Gitter eingebrachten Elektronen in der polaren Form bevorzugt den MeX_2 -Schichten zuzuordnen sind. Doch ist dies nicht so zu verstehen, daß die Elektronen bei bestimmten Kationen lokalisiert sind, denn dann lägen Me^{3+} -Kationen mit ungerader Elektronenzahl vor, die sich durch einen temperaturabhängigen Paramagnetismus zu erkennen geben müßten.

Ausgehend von der polaren Grenzformel $\text{A}^+(\text{MeX}_2)^-$ wird jetzt auch verständlich, daß die Aufweitung vom Alkaligehalt abhängig ist, siehe dazu die obige Reihe. Wenn mehr Alkali-Ionen eingelagert sind, wird die Bindung zu den benachbarten negativen MeX_2 -Schichten stärker werden. Dies wiederum wird sich in einer Kontraktion des Gitters in der *c*-Richtung auswirken. Je ausgeprägter die Tendenz des Metallchalkogenids ist, als Elektronenakzeptor aufzutreten, desto mehr Alkalimetall wird eingelagert werden. So findet auch die Abstufung im Alkaligehalt eine plausible Deutung.

III 3. TiS_2 - und TiSe_2 -Einlagerungsverbindungen

Die Einlagerung von Alkalimetall ist nun aber nicht auf die im MoS_2 -Typ auftretenden Chalkogenide beschränkt. Auch die im PbJ_2 -Typ kristallisierenden Titanverbindungen, das messinggelbe TiS_2 und das violette TiSe_2 , die beide Halbleiter sind, reagieren mit der Alkali-Ammoniak-Lösung in ähnlicher Weise und liefern schwarze Produkte, die zwar nicht mehr pyrophor sind, aber durch Wasser unter H_2 -Entwicklung zersetzt werden. Die eingelagerte Menge Alkalimetall ist, wie die Formeln in Tabelle 3 erkennen lassen, größer als bei den entsprechenden Molybdän- und Wolframverbindungen. Im Natrium-Titandiselenid wird sogar fast die stöchiometrische Zusammensetzung NaTiSe_2 erreicht. Dem hohen Alkaligehalt entspricht auch eine verhältnismäßig kleine Aufweitung. Dies deutet darauf hin, daß in den Titanverbindungen der ionogene Charakter schon etwas stärker hervortritt als in den Molybdän- und Wolframverbindungen. Aber auch die Titanverbindungen zeigen nur einen schwachen, fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus, so daß der Anteil diskreter Ti^{3+} -Ionen nur gering sein kann. Dem stärker polaren Charakter der Titanverbindungen entspricht ferner, daß die Lithiumverbindung NH_3 -frei auftritt.

Tabelle 3. Alkali- TiX_2 -Verbindungen

Analytische Zusammensetzung	J_c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]	Analytische Zusammensetzung	J_c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]
TiS_2	5,6 ₇	—	TiSe_2	6,0 ₁	
$\text{Li}_{0,6}\text{TiS}_2$	6,1 ₆	0,49			
$\text{Na}_{0,6}\text{TiS}_2$	3 · 6,6 ₆	1,01	$\text{Na}_{0,95}\text{TiSe}_2$	3 · 6,9 ₉	0,98
$\text{K}_{0,8}\text{TiS}_2$	3 · 7,5 ₆	1,89			
$\text{Cs}_{0,6}\text{TiS}_2$	3 · 8,3 ₆	2,69			

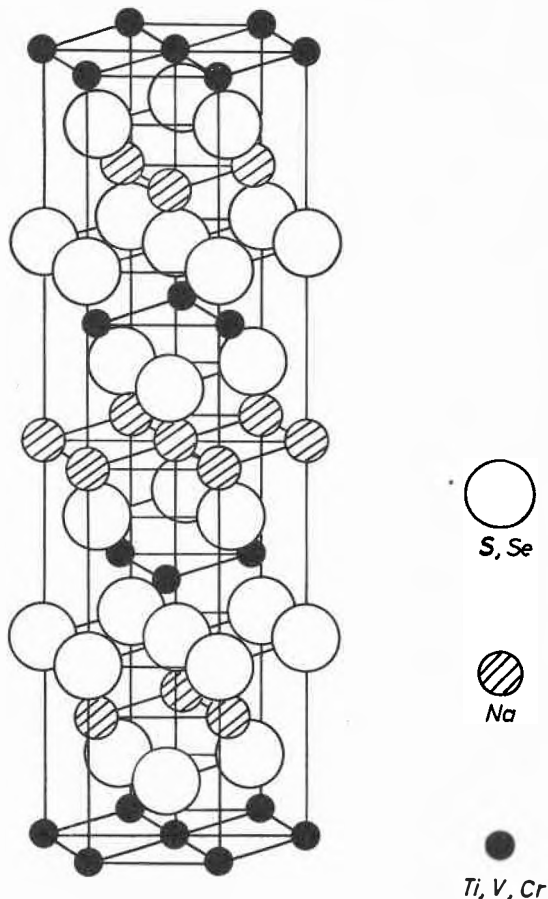


Abb. 6. Kristallstruktur der im NaHF_2 -Typ kristallisierenden Verbindungen NaMeX_2 mit $\text{Me} = \text{Ti, V oder Cr}$, $\text{X} = \text{S oder Se}$ (Gitterdimensionen siehe Tabelle 4)

Die Struktur der Natrium- TiS_2 - und Natrium- TiSe_2 -Verbindung ist in Abb. 6 dargestellt. Die TiX_2 -Schichten sind durch die eingelagerten Alkalischichten voneinander getrennt, aber abweichend von der Anordnung im ursprünglichen TiS_2 bzw. TiSe_2 gegeneinander versetzt, so daß die c -Achse 3 TiX_2 -Schichten und 3 Na-Schichten umfaßt.

Bemerkenswert ist nun, daß der gleiche Strukturtyp (NaHF_2 -Typ) mit nur geringfügig abweichenden Gitterdimensionen auch bei den Thio- und Selenoverbindungen des Chroms, NaCrX_2 , auftritt. Natriumthiochromat (III) sieht orangefarben aus, wird durch Wasser nicht zersetzt, besitzt keine Leitfähigkeit und zeigt den für freie Cr^{3+} -Ionen zu erwartenden Paramagnetismus, d. h. diese Verbindung ist eine echte salzartige Thioverbindung. Den Übergang von den noch überwiegend metallischen Charakter besitzenden Titanverbindungen zu den ionogenen Chromverbindungen bilden die im gleichen Gitter kristallisierenden Alkalivanadinchalkogenide³⁹, NaVS_2 und NaVSe_2 , vgl. dazu die Zusammenstellung in Tabelle 4. Man erhält diese Verbindungen allerdings nicht durch Einlagerung von Natrium in VS_2 bzw. VSe_2 – hierbei tritt Reduktion des Chalkogenids zum Metall

ein –, sondern analog wie die entsprechenden Chromverbindungen nur durch Umsetzung von Na_2X mit V_2X_3 . Die schwarzen Verbindungen sind an der Luft beständig und werden durch Wasser nicht mehr unter Wasserstoffentwicklung, sondern nur hydrolytisch zersetzt. Im magnetischen Verhalten nehmen sie eine Mittelstellung zwischen den Titan- und Chromverbindungen ein.

Tabelle 4. Alkali- MeX_2 -Einlagerungsverbindungen → Alkali-thiometallate (III)

Verbindung	$\text{Na}_{0,6}\text{TiS}_2$	NaVS_2	NaCrS_2
Farbe	schwarz	schwarz	orange
Gitterkonstanten [Å]			
$a =$	3,5 ₃	3,5 ₇	3,5 ₃
$c =$	20,0 ₄	19,6 ₅	19,4 ₉
Magnetisches Moment BM			
$\mu_{\text{eff}} (T = 293^\circ)$	0,61	2,1	3,7
$\mu_{\text{theoret.}}$	1,73	2,83	3,87
Spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]	gering	0,2	$> 10^8$
Reaktion mit Wasser	H_2 -Entwicklung	langsame Hydrolyse	beständig

Ein Vergleich dieser drei isostrukturellen Verbindungen zeigt deutlich, daß mit der Zahl der $3d$ -Elektronen ($\text{Ti}^{3+} = 3d^1$, $\text{V}^{3+} = 3d^2$, $\text{Cr}^{3+} = 3d^3$) die Tendenz zur Delokalisierung der Elektronen abnimmt. In der Chromverbindung sind die drei $3d$ -Elektronen ausschließlich beim Metall lokalisiert, so daß die Verbindung ionogenen Charakter hat. In der Titanverbindung kommt es bei etwa gleichem Metall-Metall-Abstand wegen der weiterreichenden Elektronenwolke des einen $3d$ -Elektrons zu Überlappungen der Orbitale und allgemein zu Wechselwirkungen zwischen den Kationen, wodurch die Verbindung metallischen Charakter gewinnt.

III 4. Weitere Einlagerungsverbindungen

Auch die Erdalkalimetalle sowie Europium lassen sich aus ihren ammoniakalischen Lösungen in Metallchalkogenide MeX_2 einlagern. Näher untersucht wurden bisher nur die mit Europium erhaltenen Verbindungen, deren analytische Zusammensetzung, Gitterkonstanten und Aufweitung in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Tabelle 5. Europium- MeX_2 -Verbindungen (Die hier aufgeführten Verbindungen enthalten 1 NH_3 pro 1 Eu)

Analytische Zusammensetzung	J_c	Aufweitung pro Eu-Schicht in [Å]	Magnetismus μ_{eff} in BM für 1 Eu	
	in [Å]		$T = 293^\circ$	83°K
$\text{Eu}_{0,6}\text{WS}_2$	18,7 ₃	3,2	7,9	9,4
$\text{Eu}_{0,4}\text{WSe}_2$	19,3 ₂	3,2	–	–
$\text{Eu}_{0,7}\text{MoSe}_2$	19,3 ₁	3,2	7,9	10,5
$\text{Eu}_{0,4}\text{MoTe}_2$	20,3 ₇	3,3	7,7	10,1
$\text{Eu}_{0,6}\text{TaS}_2$	18,0 ₈	3,0	–	–
$\text{Eu}_{>0,4}\text{TiS}_2$	18,2 ₄	3,4	7,9	9,1

³⁹ C. H. ELSTERMANN, Dissertation Tübingen 1965.

Die Umsetzung mit Europium verläuft jedoch wesentlich langsamer als mit den Alkalimetallen und gelingt nur, wenn die Ausgangschalkogenide sehr feinteilig sind. Im Fall des Titansulfids war ein vollständiges Durchreagieren der Kristalle überhaupt nicht zu erreichen, denn im Reaktionsprodukt war röntgenographisch stets noch ein kleiner Anteil unumgesetztes TiS_2 nachzuweisen. Daher ist der Europiumgehalt der Einlagerungsverbindung in Wirklichkeit höher als der analytisch gefundene Wert für das inhomogene Reaktionsprodukt.

Überraschend sind die hohen Europiumgehalte der Einlagerungsverbindungen. Obwohl jedes Eu-Atom zwei Elektronen in das Wirtsgitter mitbringt, ist z. B. in den Wolframverbindungen das stöchiometrische Verhältnis $\text{Eu} : \text{WX}_2$ ebenso groß wie das Verhältnis $\text{Alkali} : \text{WX}_2$, in den Europium- MeSe_2 -Verbindungen ist es sogar größer als in den Alkali- MeSe_2 -Verbindungen. Sämtliche Europium-Verbindungen enthalten 1 NH_3 pro 1 Europium. Dies ist vermutlich auf die größere Feldstärke des höher geladenen Europiums zurückzuführen.

Das zusätzlich eingelagerte Ammoniak bewirkt wie bei den Lithiumverbindungen die große Aufweitung von 3,0 bis 3,4 Å. Im magnetischen Verhalten machen sich gegenüber den Europiumgraphitverbindungen nur ge-

ringfügige Abweichungen bemerkbar, woraus man schließen darf, daß zwischen den Graphit- und den MeX_2 -Einlagerungsverbindungen hinsichtlich der Konstitution keine prinzipiellen Unterschiede bestehen.

Abschließend sei noch einmal hervorgehoben, daß natürlich nicht alle Metallschalkogenide MeX_2 zur Bildung von Einlagerungsverbindungen befähigt sind. So reagiert SnS_2 , das wie TiS_2 im PbJ_2 -Typ kristallisiert, mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Zinn(II)-sulfid, metallischem Zinn und Natriumthio-stannat mit 2- und 4-wertigem Zinn. Bei großem Überschuß von Natrium treten auch Polystannide auf. Platindisulfid wird zum Metall reduziert. Gleiches gilt für CrSe_2 . Eine Einlagerung von Metall findet in diesen Fällen nicht statt, weil eine der obengenannten drei Bedingungen nicht erfüllt ist.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit verdanke ich meinen Mitarbeitern: Dr. E. SCHULZE, Dr. O. RUBISCH, Dr. H. H. SICK, Dr. G. GRAMS, Dr. W. OSTERTAG, Dr. J. GELINEK, Dipl. Chem. C. H. ELSTERMANN und Dipl. Chem. G. WINTER.

Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die die Untersuchungen durch Sachbeihilfen großzügig unterstützt haben.

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*

Imhofit, ein neues Thallium-Arsensulfosalz aus dem Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis)*

Summary. – The description of a new thallium arsenosulfosalt, *imhofite*, found in the Lengenbach quarry, is given. It is monoclinic (space group $P2_1$ or $P2_1/m$) and has the composition $\text{Tl } 33.6$, $\text{Cu } 1.67$, $\text{As } 30.2$, $\text{S } 33.7$, $\Sigma 99.17\%$, found by X-ray microanalysis (electron probe type, CAMECA MS 85).

Im Jahre 1964 wurden im Lengenbach zwei Handstücke (L 3491 und L 3516) gefunden, welche neben Realgar und schwarzem Sulfosalz Aggregate und Einzelkristalle eines dünnblättrigen, durchscheinenden kupferroten Minerals, z. T. zu «Klumpen» aggregiert, aufwiesen. Es wurde zuerst für Smithit gehalten; doch zeigte sein Pulverdiagramm mit keinem der bisher bekannten roten As-Sulfosalze eine Übereinstimmung.

Die chemische Analyse mittels der elektronischen Mikrosonde (Typ CAMECA MS 85) ergab die Zusammen-

setzung: $\text{Tl} = 33.6$, $\text{Cu} = 1.67$, $\text{As} = 30.2$, $\text{S} = 33.7$, $\Sigma = 99.17\%$ [Lorandit: $\text{Tl} = 59.46$, $\text{As} = 21.87$, $\text{S} = 18.67$, $\Sigma = 100.00\%$]. Als Standards wurden Zinkblende für S, reines Kupfer für Cu, reines Arsen oder Lorandit (TlAsS_2) für As und Lorandit für Tl verwendet. Die Analyse war der Kleinheit und Dünne der Kristalle wegen (maximal $8 \times 8 \mu$, Dicke $\leq 1 \mu$) sehr schwierig. Bei längerer Belichtung der Kristalle unter dem Elektronenstrahl «explodierten» dieselben in viele Einzelsplitter.

Weissenberg- und Präzessionsröntgenaufnahmen ergaben die Gitterkonstanten $a_0 = 8.77 \pm 0.02$, $b_0 = 24.51 \pm 0.03$, $c_0 = 11.44 \pm 0.03$ Å, $\beta_0 = 107^\circ \pm 1^\circ$ und die Raumgruppe $P2_1$ oder $P2_1/m$. Wegen der Kleinheit der Kristalle [etwa $0.06 \times 0.03 \times 0.001$ mm] war die Herstellung der Diagramme schwierig, und es wurden außerordentlich hohe Belichtungszeiten benötigt (eine Präzessionsaufnahme z. B. 14 Tage!). Mit einer angenommenen Dichte von $d = 4.5, 5.0$, usw. gcm^{-3} ergibt sich folgender Zellinhalt [* Werte für Lorandit]:

* Mitteilung Nr. 157 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. – Teil 21 der Arbeiten über Sulfide. – Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1965.

<i>d</i>	Tl	Cu	As	S	Atome/Zelle
4,5	5,23	0,84	12,82	33,43	52,32
5,0	5,81	0,93	14,24	37,14	58,12
5,5	6,39	1,03	15,67	40,86	63,95
6,0	6,97	1,12	17,09	44,57	69,75
6,5	7,55	1,21	18,52	48,29	75,57
7,0	8,14	1,31	19,94	52,00	81,39
* 5,5 ₃	8	—	8	16	32,00

Die dünnen Blättchen sind sehr weich und biegsam. Eine Härtebestimmung mit Hilfe des GKN-Micro-Hardness Testers ergab eine Vickers-Härte von 38. Da das Mineral außerordentlich klein und dünnblättrig ist, konnte mit dem kleinen Auflagegewicht von 3 g gearbeitet werden, wodurch die Genauigkeit vermindert wird. Das Mineral ist demnach merklich weicher als Bleiglanz, der eine Vickers-Härte von 71 bis 77 besitzt.

Die erzmikroskopischen Eigenschaften sind die folgenden: Reflexionsvermögen = 31 bis 28% (in Luft, grünes Licht 5300 Å; gemessen mittels des elektrischen Mikroskop-Photometers von LEITZ⁴). Die Variation beruht auf der starken Anisotropie des Minerals. Die Farbe ist rein weiß; im Vergleich zu Bleiglanz etwas cremefarbig. Eine Bireflexion ist weder in Luft noch in Öl mit Sicherheit festzustellen. Die Anisotropie ist sehr groß. Infolge der massenhaft vorhandenen hellroten Innenreflexe erscheint das Mineral, ähnlich wie Hutchinsonit, nicht mehr opak. Spezielle gesetzmäßige Verwachsungen konnten keine beobachtet werden.

Die erzmikroskopischen Eigenschaften sind recht ähnlich denen von Hutchinsonit; das neue Mineral ist aber viel weicher.

Zum Vergleich seien die Daten von Hutchinsonit (Tl, Pb)₁₆As₄₀S₇₂, Imhofit und Proustit Ag₃AsS₃ zusammengestellt:

	<i>d</i> (g cm ⁻³)	Härte	Reflexionsvermögen	Literatur
Hutchinsonit	4,6	170,5	31,0%	[2, 3]
Imhofit	?	38	31,0%	
Proustit	5,6	123	26,4%	[1]

Das neue Mineral wurde zu Ehren des Strahlers JOSEF IMHOF (Binn vs), der die Ausbeutung der Lengenschbachgrube im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft mit großer Umsicht betreibt, *Imhofit* genannt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte Nr. 2337 und 2609), der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 384) und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle sind wir für Unterstützung sehr verbunden.

Literatur

1. S. H. U. BOWIE und K. TAYLOR, A system of ore mineral identification, *Mining Mag.* 1958.
2. S. GRAESER, Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales, *Schweiz. Mineralog.-petrogr. Mit.* 45 (1965) Heft 2 (im Druck).
3. Y. TAKEUCHI, S. GHOSH und W. NOWACKI, The crystal structure of hutchinsonite, (Tl, Pb)₂As₃S₉, *Z. Kristallogr.* 121 (1965) 321–48.

G. BURRI¹, S. GRAESER², F. MARUMO³ und W. NOWACKI^{1,3}

¹ Laboratorium für Mikroröntgenspektroskopie, Universität Bern.

² Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Bern.

³ Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

⁴ Herrn Prof. Dr. F. DE QUERVAIN (ETH Zürich) danken wir für die Möglichkeit der Benutzung eines Mikroskop-Photometers bestens.

Nowackiite, a new copper zinc arsenosulfosalt from Lengenschbach (Binnatal, Kanton Wallis) *

Zusammenfassung. Es wird die Beschreibung eines neuen Kupfer-Zink-Arsenosulfosalzes aus dem Lengenschbach gegeben. Das Mineral ist rhomboedrisch (Raumgruppe $R\bar{3}$ oder $R\bar{3}$), von der Zusammensetzung $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12-13}$ (Mikrosonde, Typ CAMECA MS 85) und vermutlich vom Zinkblendetypus.

In the fall of 1964 Mr. JOSEF IMHOF (Strahler in Binn) gave us a piece of dolomite with a honny yellow zincblende crystal (ca. $4 \times 2 \times 1.5$ mm), which he had since many years, before in 1958 the new exploitation period began. On the zincblende, mostly at the region against the dolomite, there are about 10 (ca. ≤ 0.3 mm) lead-gray to black small crystals, partly with good faces,

partly with rounded forms. One of it looked like a small tetrahedron which we thought to be binnite. The powder photograph yielded quite another diagram, showing a strong relationship to the zincblende structure. A second crystal was cut into three pieces. One piece gave a powder pattern identical with the first; the other yielded the single crystal X-ray diagrams (lattice constants and space group) and the third was used for a chemical analysis by the electron microprobe method. From oscillation and Weissenberg photographs the mineral turned out to be rhombohedral with $a_{0,\text{rho}} = 8.34 \pm 0.01$ Å, $\alpha_{\text{rho}} = 107^\circ 20' \pm 10'$, $a_{0,\text{hex}} = 13.44 \pm 0.015$, $c_{0,\text{hex}} = 9.17 \pm 0.01$ Å, $c_0/a_0 = 0.682_3$; space group $C_{3i}^2-R\bar{3}$ or $C_3^4-R\bar{3}$.

The microprobe analysis (CAMECA type instrument MS 85) yielded the values:

* Contribution No. 158 of Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. – Part 22 on sulfides. – Received by the editor: August 2, 1965.

	I	II	III
Cu	31.2	31.0	30.9%
Zn	15.9	15.9	16.4
As	22.4	22.6	22.8
S	31.9	32.9	32.0
Σ	101.4	102.4	102.1%

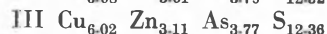
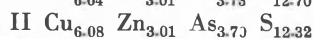
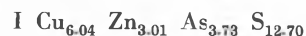
I Second crystal; analyst: G. BURRI at the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) in Paris.

II Same crystal; analyst: C. BAHEZRE at BRGM.

III Third crystal, which was used for intensity measurements (F. MARUMO, unpublished); analyst: G. BURRI, Bern.

The pure metals Cu, Zn, As and zincblende were used as standards.

With an assumed density of 4.3 g cm^{-3} , which is normal for Cu-As-S-compounds, the three analysis give the formula



indicating the idealized formula



The roentgenographic density becomes

$$d_x = 4.38 - 4.49 \text{ g cm}^{-3}.$$

If we compare the mineral with the zincblende structure ($a_0 = 5.409 \text{ \AA}$), we see that $a_{0, \text{hex}} \approx \frac{1}{2} [13\bar{4}]_{\text{ZnS}}$, $c_{0, \text{hex}} = [111]_{\text{ZnS}}$, $a_{0, \text{rho}} \approx \frac{1}{2} [03\bar{1}]_{\text{ZnS}}$. In the rhombohedral unit cell we have one formula unit $\text{Cu}_6 \text{Zn}_3 \text{As}_4 \text{S}_{12-13}$ with $6+3+4 = 13$ plus 12-13 atoms (ZnS-type).

Other Cu-As-sulfosalts probably related in some way to the zincblende type are:

As-Sulvanite	$\text{Cu}_3 (\text{As}, \text{V}) \text{S}_4$
Colusite	$\text{Cu}_3 (\text{Fe}, \text{As}, \text{Sn}) \text{S}_4$
Lautite	$\text{Cu}_4 \text{As}_4 \text{S}_4$
Lazarevičite	$\text{Cu}_3 \text{AsS}_4$

Luzonite	$\text{Cu}_3 \text{AsS}_4$
Sinnerite (ideal.)	$\text{Cu}_2 \text{As}_2 \text{S}_4$
Tennantite	$\text{Cu}_{12} \text{As}_4 \text{S}_{13}$

The only known rhombohedral As-sulfosalts are: gratonite ($\text{Pb}_9 \text{As}_4 \text{S}_{15}$, $C_{3v}^5 - R3m$), proustite ($\text{Ag}_3 \text{AsS}_3$, $C_{3v}^6 - R3c$), trechmannite (AgAsS_2 [?], $C_{3i}^2 - R\bar{3}$, $C_3^4 - R3$), trechmannite- α (C_{3i} ; SOLLY, 1919) and the trigonal form of $\text{PbAs}_2 \text{S}_4$. All—except trechmannite- α —are excluded because of chemical composition and mostly also because of symmetry. Only three crystals of trechmannite- α were found by SOLLY, who measured them on the optical goniometer (chemical composition unknown). With his data one can calculate $c/a = 0.357$, which is near to $c_0/a_0 = \frac{1}{2} \times 0.682_3 = 0.341$. The three crystals measured by SOLLY are not in the British Museum (information kindly provided by Dr. G. F. CLARINGBULL). Therefore it can not be decided, if our mineral, for which we—together with Mr. J. IMHOF—suggest the name *nowackiite*, in honour of Professor WERNER NOWACKI (Bern), eventually is identical with trechmannite- α or not. In any case the chemical composition of the new mineral is completely different from that of trechmannite. In addition the powder diagrams of trechmannite and nowackiite are quite different.

Acknowledgments

We thank Mr. J. IMHOF (Binn) and Professor W. NOWACKI for having suggested the investigation of these crystals, Mr. C. BAHEZRE and M. CAPITANT of the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Paris) for their great help in introducing one of us (G.B.) into the quantitative analysis by the microprobe method, the Schweizerischer Nationalfonds (projects No. 2337 and 2609), Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (project No. 384) and Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle for financial help.

Reference: R. H. SOLLY, *Mineral. Mag.* 18 (1919) 363-5.

F. MARUMO¹ and G. BURRI²

¹ Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

² Laboratorium für Mikroröntgenspektroskopie, Universität Bern.

Gaschromatographische Analyse insektizider Carbamate*

Die Veröffentlichung der Untersuchungen über das gaschromatographische Verhalten einfacher Carbamate von ZIELINSKI und FISHBEIN¹ veranlaßt uns, die vorläufigen Ergebnisse eigener Untersuchungen mitzuteilen.

* Eingegangen am 15. Juli 1965.

¹ W. L. ZIELINSKI jr. und L. FISHBEIN, *J. Gas Chromatogr.* 3 (1965) 142-4.

Insektizidwirksame Carbamate gewinnen in letzter Zeit rasch an Bedeutung. Es handelt sich dabei ausschließlich um N-Monomethyl- und N,N-Dimethylcarbamate. Wir prüften die Möglichkeiten der gaschromatographischen Analysierbarkeit solcher Verbindungen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, lassen sich die N,N-dimethylsubstituierten Carbamate unzersetzt chromatographie-

Tabelle 1

	Säulen- temperatur	Carbowax 20 M Retentions- zeit [min]	20 M Nachweis- grenze [ng]	LAC-728 Retentions- zeit [min]	Nachweis- grenze [ng]	Ausgewertete Substanz
<i>N-Methylcarbamate</i>						
3,5-Dimethyl-4-(methylmercapto)-phenyl; (Mesurool, Bayer)	180°	1,5	100	1,2	50	Phenolisches Spaltprodukt ohne Carbamoylstruktur
3-Methyl-5-isopropyl-phenyl; (ITC, Schering)	200°	3,9	35	2,3	35	3-Methyl-5-isopropyl-phenol
3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)-phenyl; (Zectran, Dow)	200°	5,9	250	3,1	150	Phenolisches Spaltprodukt ohne Carbamoylstruktur
Naphthyl-(1); Carbaryl (Sevin, Union Carbide)	240°	5,1	150	4,0	150	1-Naphthol
<i>N,N-Dimethylcarbamate</i>						
3-Methyl-1-isopropyl-pyrazolyl-(5); (Isolan, Geigy)	200°	3,4	50	2,6	50	Originalverbindung
2-n-Propyl-4-methyl-pyrimidyl-(6); (Pyramat, Geigy)	220°	3,8	1250	2,9	500	Originalverbindung
5,5-Dimethyl-3-ketocyclohexen-(1)-yl; (Dimetan, Geigy)	220°	4,5	125	4,2	50	Originalverbindung
2-Dimethylcarbamyl-3-methyl-pyrazolyl-(5); (Dimetilan, Geigy)	240°	6,9	1500	7,0	400	Originalverbindung
3-Methyl-1-phenylpyrazolyl-(5); (Pyrolan, Geigy)	240°	7,2	100	6,4	100	Originalverbindung

ren. N-Monomethylverbindungen zeigen sich dagegen durch Signale an, die nicht mehr den ursprünglichen Substanzen zugehören. Bisher berichteten BARETTE und PAYFER² lediglich, daß Sevin (Carbaryl) bei der Gaschromatographie an Silikon durch ein (nicht identifiziertes) Signal nachgewiesen werden kann. GUTENMANN und LISK³ bestimmten Sevin nach vorangehender Hydrolyse und Bromierung als Bromnaphthyl-1-acetat, RALLS und CORTES⁴ als undefinierte Bromderivate im Erntegut.

Wir untersuchten das Verhalten der Wirkstoffe der Tabelle 1 in der Gasphase an zahlreichen Kolonnen. Carbowax 20 M war bezüglich seines Polaritätsgrades und besonders seiner hohen Thermostabilität wegen für analytische Zwecke hervorragend geeignet. Obwohl sich an LAC-728-Polyester zuweilen größere Nachweisempfindlichkeiten erzielen ließen, befriedigten die Thermostabilität und die Lebensdauer (bei häufiger Belastung mit Pflanzenextrakten) nicht. Die chromatographierten Produkte wurden aufgefangen und ihr Mikro-IR-Spektrum zwischen 1 bis 15 μ aufgezeichnet. Dabei ergab sich Identität zwischen den Spektren der aufgefangenen N,N-Dimethylcarbamate und den Originalsubstanzen, Die N-Methylcarbamate zerfallen jedoch in der Wärme, und zwar im sauren Milieu uncharakteristisch in – meist mehrere – schlecht detektable Bruchstücke. Bei der Gaschromatographie an Carbowax 20 M und LAC-728 entsteht jedoch jeweils ein auswertbares Hauptprodukt.

dessen Ausbeute durch hohe (aber nicht zu hohe) Einspritzblocktemperatur und durch gleichzeitige Injektion von etwas NH_3 mit der Probelösung in hohe und reproduzierbare Prozentwerte gesteigert werden kann. Die Verwendung basischer Kolonnen (KOH-behandeltes Füllmaterial, Versamid 900 usw.) führt nicht zu dem Erfolg, wie er mit der gleichzeitigen NH_3 -Einspritzung erreicht wird. Merkwürdigerweise werden auch die Signalgrößen der intaktbleibenden Verbindungen ebenfalls, und zwar um den Faktor 2 bis 3, erhöht, wenn diese Carbamate zusammen mit NH_3 injiziert werden. Eine Ausnahme bildet Pyramat, welches mit NH_3 viele schlecht faßbare Folgeprodukte gibt; es wurde also ohne NH_3 eingespritzt. Nach dem geschilderten Verfahren lassen sich die in der Tabelle 1 angegebenen unteren Nachweisgrenzen erreichen.

Die IR-Spektren (KBr) der chromatographierten Folgesubstanzen aus den N-Monomethylcarbamaten unterscheiden sich allgemein alle von den Originalspektren darin, daß die Amidbande $\text{R}-\text{CO}-\text{NHR}'$ bei etwa 1550 cm^{-1} ($\lambda \sim 6,5 \mu$) und die scharfe N-H-Valenzschwingungsbande bei etwa 3350 cm^{-1} ($\lambda \sim 3,0 \mu$) verschwunden sind und in dem Bereich der $\nu_{\text{N-H}}$ eine breite, für assoziierte OH-Gruppen charakteristische Bande auftritt. Ferner verschwindet gleichzeitig die Carbonylabsorption bei etwa 5,8 μ . Diesen Befunden zufolge sind also Produkte mit Phenolcharakter entstanden. In den Fällen des Carbaryls und des ITC standen die zu erwartenden Phenole zur Verfügung. Es ergab sich Identität beim Vergleich der Retentionswerte und der IR-Spektren. Die IR-Spektren der gaschromatographischen Produkte des Mesurools und Zectrans sind dem des 3,5-Dimethylphenols sehr ähnlich. Diese Ergebnisse ergän-

² I. P. BARETTE und R. PAYFER, *J. Ass. Offic. Agric. Chemists* 47 (1964) 259–64.

³ W. H. GUTENMANN und D. I. LISK, *J. Agric. Food Chem.* 13 (1965) 48–50.

⁴ J. W. RALLS und A. CORTES, *J. Gas Chromatogr.* 2 (1964) 132–3.

zen Befunde von KRISHNA und Mitarbeitern⁵, die uns erst bei der Niederschrift dieser Ergebnisse bekannt wurden. Diese Autoren fanden für fünf N-Methylcarbamate an Silicon DC 550 die gleichen Retentionszeiten, die sie für die entsprechenden Phenole erhalten hatten.

Die Chromatographie der N,N-Dimethylcarbamate ohne Zersetzung unter den angegebenen Bedingungen ermöglicht erstmals die direkte Ermittlung der Restmengen der nicht metabolisierten Wirkstoffe in pflanzlichem Material, was für pflanzenphysiologische Untersuchungen von Interesse ist. Die bisherigen Bestimmungsmethoden auch der N,N-Dimethylcarbamate beruhen auf der Bestimmung von Hydrolyseprodukten⁶. Die in Pflanzenextrakten erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten und *recoveries* hängen von dem Vorreinigungsgrad der Probe ab. Für Isolan erhaltene Werte von ungereinigtem Extrakt aus Apfelschale (*golden delicious*) sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Bei Gehalten

Tabelle 2. Isolan in Apfelextrakt

Gehalt [p.p.m.]	gefunden * [p.p.m.]	Recovery [%]
5,0	4,3	86
5,0	4,8	96
5,0	4,7	94
3,0	2,3	77
3,0	2,5	83
3,0	2,5	83
1,0	0,69	69
1,0	0,52	52
1,0	0,79	79

* Mittelwerte aus jeweils 5 Injektionen des gleichen Extrakts.

⁵ I.G. KRISHNA, H.W. DOROUGH und I.E. CASIDA, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 462–6.

⁶ A. MARGOT und K. STAMMBACH in: G. ZWEIF (Herausgeber), *Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives*, Vol. II, New York/London 1964, S. 166–9, 184–5, 258–62, 416–7.

unter 1 p.p.m. liegen die *recoveries* ohne sorgfältige Vorreinigung unter 50%.

Experimentelles

Gaschromatographie. Kolonnen: 1,5 m 2,2 mm Innendurchmesser, Stahl, 2% Carbowax 20 M auf Chromosorb G (DMCS-behandelt), 70/80 US-mesh; 2,0 m 2,2 mm Innendurchmesser, Stahl, 2% LAC-728 auf Chromosorb G (DMCS-behandelt), 70/80 US-mesh.

Gerät: Aerograph Hy-Fi A-600-C mit FID, 25 ml N₂/min, 30 ml H₂/min, 180 ml Luft/min, Verstärkung 1×64; Einspritzblock 280°.

Die Isolierung der gaschromatographischen Fraktion erfolgte am Gerät F&M 500 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit der Carbowax-20-M-Säule unter den gleichen Bedingungen.

0,5 bis 5 µl der Probelösungen in CS₂ wurden genau gemessen in eine 10-µl-Hamiltonspritze gezogen. Mit einem Luftabstand von 0,2 bis 0,3 µl wurde dazu noch 1 µl konz. NH₃ in die Spritze gezogen und schließlich alles zusammen injiziert. Die Schalen der Äpfel wurden zerkleinert bei –20° mit CS₂ (1 ml/lg) extrahiert und der Extrakt auf ein Hundertstel seines Volumens an körperwarmem, künstlichem Wind eingengt.

IR-Aufnahmetechnik. Die gaschromatographischen Eluate wurden an 8 mg KBr adsorbiert, die sich im Primärstutzen des «Gas Chromatography-Filter-Holder» der Millipore-Filter-Corp. befanden. Mit Hilfe einer im hiesigen Laboratorium konstruierten Einfüllvorrichtung wurde diese KBr-Menge quantitativ in das Innere der Bohrung (3 mm Durchmesser) einer Aluminium-Maske überführt. Zusammen mit der Maske wurde sie in üblicher Weise zu einem 3-mm-Mikropreßling gepreßt. Die Aufnahme erfolgte mit dem Gerät Leitz IR III. Der Mikropreßling befand sich im Brennpunkt einer von Firma Leitz entwickelten Strahlenkondensierungseinrichtung (Kondensationsverhältnis 6:1).

Den in Tabelle 1 genannten Firmen danken wir für die freundliche Überlassung reiner Wirkstoffe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Fräulein M. FISCHL und Fräulein R.-M. ARLT danken wir für technische Assistenz.

WINFRIED EBING

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER)
1 Berlin 33, Königin-Luise-Straße 19

Zur polarographischen Untersuchung von Membransystemen*

Summary

A special newly developed polarographic method has been used for the study of diffusion processes in membranes, measurements of Donnan equilibria and trace analyses. In this method the mercury of the polarisable electrode is in direct contact with the surface of the membrane under investigation.

Die von uns vorgeschlagene Methode¹ zur Untersuchung von porösen Körpern wurde, sowohl was die theoretischen Grundlagen wie auch die Anwendbarkeit an-

belangt, in umfangreichen Arbeiten² untersucht. Sobald die Arbeiten abgeschlossen sind, werden wir in Details über die einzelnen Arbeitsgebiete an anderer Stelle berichten. In dieser vorläufigen Mitteilung möchten wir die wichtigsten Ergebnisse kurz beschreiben. Die Arbeitsweise soll an der Abb. 1 erläutert werden.

Durch einen Kanal wird Quecksilber über einen mit Elektrolyt getränkten, porösen Körper geleitet, der zwischen dem Block M und dem darüberliegenden Stempel P eingespannt ist. In der Mitte des Blockes M berührt das Quecksilber die Oberfläche des porösen Ma-

* Eingegangen am 18. August 1965.

¹ A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI, Zur Entwicklung einer Oberflächenpolarographie, *Chimia* 15 (1961) 461.

² Dissertation HANS GERBER.

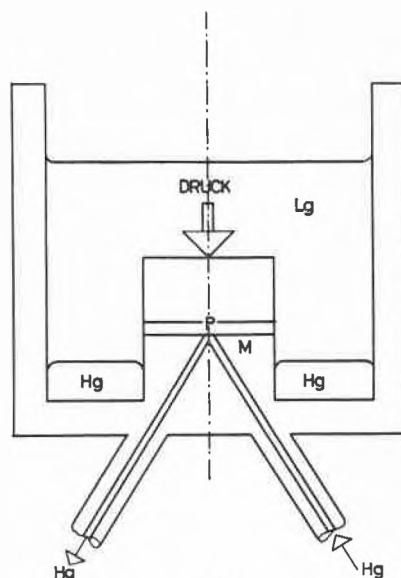


Abb. 1

terials. Als Gegenelektrode dient die großflächige Quecksilberelektrode Hg oder eine andere unpolarisierbare Elektrode. Der Quecksilberstrom kann mit einem Hahn am Abfluß reguliert werden. Wird ein Strom durch die Zelle geschickt, so ist dieser durch die Diffusion des Depolarisators und der Reaktionsprodukte durch den porösen Körper begrenzt. In der Strom-Zeit-Charakteristik müssen somit die Eigenschaften des Membranmaterials enthalten sein, soweit sie die Diffusionsvorgänge beeinflussen. Durch Wechselwirkungskräfte wird zwischen den diffundierenden Teilchen und den Festladungen an den Porenwänden der Diffusionsprozeß zweifellos beeinflusst. Bei grobporigem Material besteht die Beeinflussung vor allem darin, daß durch die gewundenen Poren der Diffusionsweg größer wird. Bei feinporenen Membranen mit Festladungszentren ist die Aktivierungsenergie stark erhöht. Diese Erhöhung der Aktivierungsenergie äußert sich in einem kleinen Diffusionskoeffizienten und einer stärkeren Temperaturabhängigkeit gegenüber demjenigen in der freien Lösung.

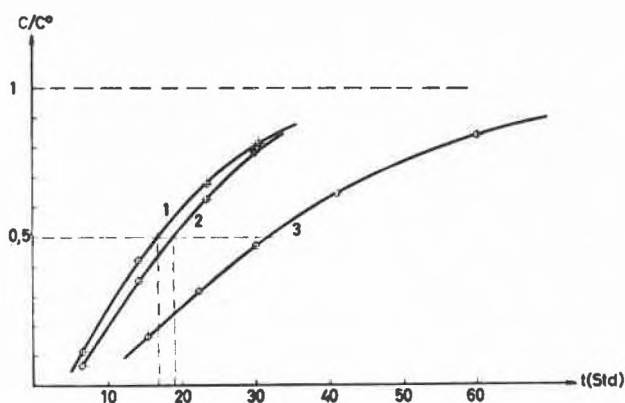


Abb. 2

- | | |
|--|---|
| (1) <i>m</i> -Nitrobenzolsulfosäure 10^{-2} m, | Grundelektrolyt 1-m H_2SO_4 |
| (2) <i>m</i> -Nitrobenzolsulfosäure 10^{-2} m, | Grundelektrolyt 1-m NaOH |
| (3) Cadmiumsulfat $2 \cdot 10^{-2}$ m, | Grundelektrolyt 1-m KCl |

Die Methode wurde deshalb eingesetzt zur Untersuchung von Diffusionsprozessen in Membranen und kolloiden Systemen unter der Bedingung einer variablen oder konstanten Ionenstärke. Der irreversible Prozeß der freien Diffusion kann durch geeignete geometrische Formgebung der Membran und der Meßzelle gut verfolgt werden. Da bei hoher (konstanter) Ionenstärke mit kleiner Depolarisatorkonzentration zwischen der polarographischen Stufenhöhe und der Konzentration des Depolarisators eine gute Proportionalität besteht, kann der Konzentrationsverlauf an einer geeigneten Stelle der Membran als Funktion der Zeit leicht verfolgt werden. Der Depolarisator wird zu diesem Zwecke erst in die Zelle gegeben, nachdem die mit Grundelektrolyt im Gleichgewicht stehende Membran bereits eingespannt ist. Die Depolarisatorteilchen diffundieren in die Membran ein, und der Diffusionsprozeß kann unter den vorgegebenen Anfangs- und Randbedingungen verfolgt werden. Es wurde eine zylindrische und eine eindimensionale Mc-Bain-Frittenmethode entwickelt. Abb. 2 zeigt die Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit, im Zentrum einer zylindrischen Ionenaustauschermembrane mit verschiedenen Depolarisatoren an.

Bei der Berührung der polarisierbaren Hg-Elektrode mit dem porösen Membranmaterial stellt sich sofort die Frage, welchen Elektrolyten wir ausmessen. Ist es ein Film an der äußeren Fläche der Membran⁴, über den man noch sehr wenig weiß, oder erreichen wir durch den Elektrolysenprozeß direkt das Poreninnere, also die Donnan-Flüssigkeit? Sowohl die theoretische Untersuchung über die Ausbreitung von Verarmungsschichten³ wie auch die experimentellen Ergebnisse zeigen die Tatsache, daß wir uns mit der Zusammensetzung des Elektrolyten im Innern der Membran befassen. Abb. 3 zeigt die experimentelle Bestätigung. $(\bar{C}_{\text{Cd}^{2+}})$ bedeutet dabei die Cadmiumionenkonzentration in der Membran. Abb. 3 gibt einerseits in den Kurven 1 und 3 den theoretischen Verlauf und andererseits in den Kurven 2 und 4 den mit unserer Methode gemessenen Verlauf wieder, wobei der Proportionalitätsfaktor an anderer Stelle zu diskutieren sein wird. Kurven 1 und 2 geben die Verhältnisse an einem einwertigen Grundelektrolyten und Kurven 3 und 4 an einem zweiwertigen wieder. Als Membran diente ein Kationenaustauscher.

Dieses letzte Ergebnis kann für analytische Zwecke erfolgreich ausgenutzt werden durch Anreicherung des zu untersuchenden Depolarisators im Ionenaustauscher aus der sehr verdünnten Lösung. Dies kann dadurch geschehen, daß sich einige Milligramm Ionenaustauscher in einem Kapillarrohr befinden, durch das der zu untersuchende Elektrolyt strömt. Anschließend werden die Ionenaustauscherkörner mit einem Tropfen eines geeigneten Elektrolyten regeneriert und der ausgetauschte

³ J. EBERSOLD, H. GERBER und F. HÜGLI, *Ausbreitung von Verarmungsschichten an Elektrodenoberflächen* (in Vorbereitung).

⁴ F. HELFFERICH, *Ionenaustauscher*, Band I, Weinheim 1959.

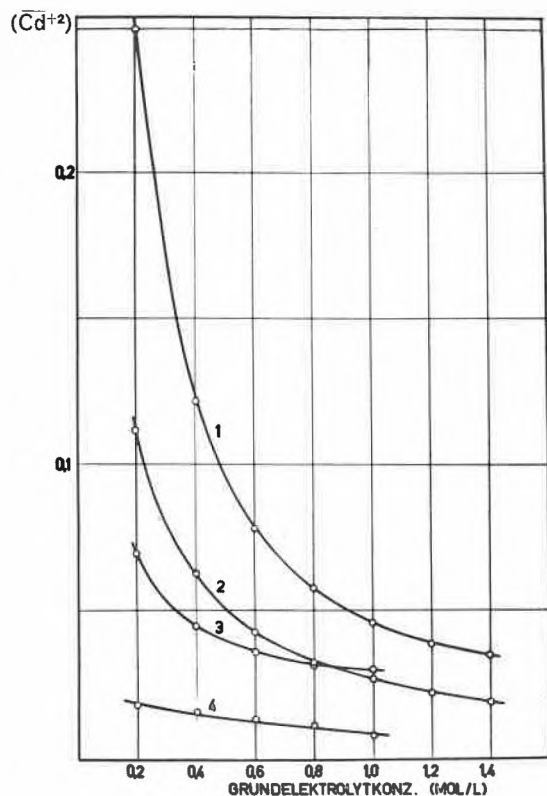


Abb. 3

Elektrolyttropfen in Membranmaterial (z.B. Filterpapierrondellen) aufgesogen, wo er direkt mit unserer Methode analysiert werden kann. Wird eine Ionenaustauschermembran verwendet, so wird diese längere Zeit in der stark verdünnten, gerührten Depolarisatorlösung aufgehängt und anschließend direkt untersucht. Es können so mit einem normalen Polarographen, z.B.

einem Polarecord E261 R der Firma Metrohm, Herisau, Konzentrationen von weniger als 10^{-6} Mol/l sehr leicht nachgewiesen und nach Aufnahme einer entsprechenden Eichkurve quantitativ bestimmt werden. Abb. 4 zeigt eine Maximalstrom-Depolarisatorkonzentrationskurve für das Cadmiumion (I gibt die Ionenstärke des Grundelektrolyten an). Über die Grenzen der Nachweisempfindlichkeit dieser Methodik sind die Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Die analytischen Anwendungen der Methode sind in voller Entwicklung, und wir hoffen, bald an anderer Stelle über die Details berichten zu können. Zur Untersuchung textilchemischer Vorgänge werden besondere Meßzellen entwickelt.

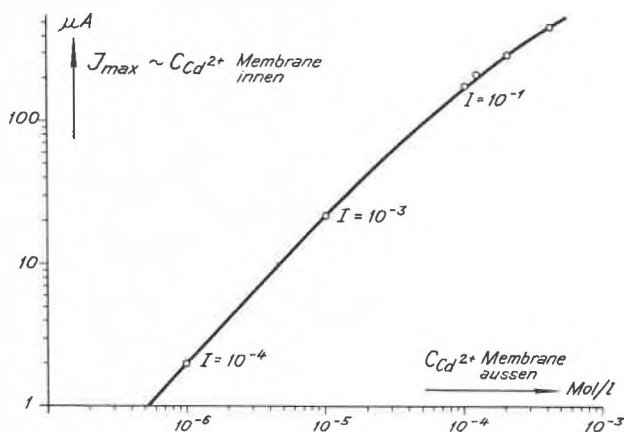


Abb. 4

Der Firma Metrohm sowie dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für die Unterstützung.

H. GERBER, R. SCHAICH und F. HÜGLI
Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. phil. nat. HANS-RUDOLF OSWALD, Oberassistent am Chemischen Institut, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, wurde zum Privatdozenten für anorganische Chemie, insbesondere Chemie fester Körper, ernannt. – Als Nachfolger von Professor emeritus Dr. W. SCHERRER wurde Prof. Dr. PETER WILKER, a.o. Professor für angewandte Mathematik, gewählt, unter gleichzeitiger Beförderung zum Ordinarius für Mathematik.

Universität Genf. An der Naturwissenschaftlichen Fakultät wurden der bisherige Extraordinarius für theoretische Physik, Dr. CHARLES ENZ, zum ordentlichen Professor und Dr. JEAN-PIERRE IMHOF zum Extraordinarius für Mathematik ernannt.

Universität Lausanne. Prof. Dr. PIERRE LERCH, bisher Professeur Associé für Radiochemie, wurde zum Extraordinarius für Radio- und Elektrochemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät und der Ecole Polytechnique ernannt.

Universität Zürich. Auf Beginn des Wintersemesters 1965/66 hat sich Dr. NORBERT STRAUMANN für das Gebiet der Theoretischen Physik habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Prof. Dr. JOHANN NEUKOM, bisher Extraordinarius für chemische Agrotechnologie,

wurde zum Ordinarius für Agrikulturchemie befördert und Prof. Dr. EMIL HARDEGGER, bisher Extraordinarius für spezielle organische Chemie, zum ordentlichen Professor *ad personam* für organische Chemie für Pharmazeuten und Biologen. Zu außerordentlichen Professoren wurden ernannt: Dr. JÜRGE SOLMS für chemische Agrotechnologie und Dr. FRANZ EMCH für Verfahrenstechnik der Lebensmittelbereitung.

Technikum Brugg-Windisch. Im März dieses Jahres ist von Kreisen der Privatwirtschaft im Kanton Aargau eine Stiftung zur Förderung des neuen Technikums gegründet worden. Sie soll zur Deckung besonderer Bedürfnisse eingesetzt werden, für welche staatliche Mittel nicht zur Verfügung stehen. Ein erster großer Beitrag in der Höhe von 500 000 Franken ist der Stiftung von der Firma Brown, Boveri & Co., Baden, zugesprochen worden.

† **Alvin C. Graves.** Der amerikanische Atomwissenschaftler ALVIN C. GRAVES ist im Alter von 55 Jahren gestorben. GRAVES war an der Herstellung der ersten Atombombe beteiligt und leitete während rund zehn Jahren die meisten amerikanischen Nuclearversuche.

Informations Informationen Notizie

Konferenz über Probleme der Herstellung und Anwendung markierter Proteine für Tracerstudien. Die Labelled Compound Division des Euratom führt vom 17. bis 19. Januar 1966 an der Universität Pisa eine Konferenz über Probleme der Herstellung und Anwendung markierter Proteine und Polypeptide als Tracer in der Biologie und in der Chemie durch. Programme und Anmeldeformulare können bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, angefordert werden.

Analytikertagung. Die Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltet vom 13. bis 16. April 1966 in Lindau eine Tagung österreichischer, schweizerischer und deutscher Analytiker. Auskunft erhält man bei der GDCh-Geschäftsstelle, 6 Frankfurt am Main, Postfach 9075.

III. International Congress on Metallic Corrosion. Wie die Europäische Föderation Korrosion mitteilt, wird dieser Kongreß vom 16. bis 25. Mai 1966 in Moskau abgehalten. Die Themen der 11 Abteilungen lauten: 1. Grundlagenforschung, 2. Passivität und anodische Deckschichten, 3. Inhibitoren, 4. Spannungsrißkorrosion und interkristalline Korrosion, 5. Korrosion im Erdboden, 6. Seewasserkorrosion, 7. Nichtmetallische Überzüge, 8. Metallische Überzüge, 9. Hochtemperaturkorrosion, 10. Korrosion in Kraftanlagen, 11. Atmosphärische Korrosion. Die Korrosion durch angreifende Mittel wird in den Abteilungen 1 und 2 diskutiert. Von persönlich eingeladenen Wissenschaftlern aus verschiedenen Ländern werden Plenarvorträge gehalten. Die offiziellen Kongreßsprachen sind Englisch und Russisch. Von allen Plenarvorträgen und Abteilungssitzungen erfolgen Simultanübersetzungen. Vortragsanmeldungen sind bis zum 1. Oktober 1965, Inhaltsangaben bis zum 1. November 1965 und die Manuskripte bis zum 1. Januar 1966 an das Executive Secretary, III. International Congress on Metallic Corrosion, 11 Gorky Street, Moskau K-9 (UDSSR), einzureichen. Weitere Informationen und Anmeldevordrucke sind von der gleichen Anschrift anzufordern.

Internationale Lumineszenz-Konferenz. Unter der Schirmherrschaft der IUPAC organisiert die Ungarische Akademie der Wissenschaften in Budapest vom 23. bis 30. August 1966 eine internationale Konferenz über Lumineszenz. Folgende Themen sollen behandelt werden: Allgemeine Theorie der Lumineszenz; Anorganische Kristallphosphore; Organische und amorphe Luminophore; Anwendung der Lumineszenz. Interessenten wenden sich an Dr. G. SZICETI, Direktor des Forschungsinstituts für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Postfach: Ujpost 1, No. 76, Budapest (Ungarn).

Messekatalog INTERKAMA 1965. Der Katalog für die vom 13. bis 19. Oktober 1965 in Düsseldorf stattfindende INTERKAMA, Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, kann bei der Nordwestdeutschen Ausstellungs- und Messe-Gesellschaft mbH - NOWEA -, 4 Düsseldorf 10, Postfach 10203, bestellt werden. Der Preis beträgt einschließlich Porto und Verpackung DM 6,-. Interessenten können sich durch diesen vorzeitigen Bezug des Kataloges für ihren Messebesuch eingehend vorbereiten. Der Katalog ist nicht nur ein Führer durch die Messe, sondern ein Nachschlagewerk, das wertvolle Dienste als Bezugsquellenverzeichnis leistet. Der Katalog in deutscher, englischer und französischer Sprache bietet auf rund 450 Seiten das Kongreßprogramm, das alphabetische Ausstellerverzeichnis, die Hallenpläne und eine Darstellung des internationalen Warenangebots

der Hersteller von meß- und regeltechnischen Anlagen und Geräten.

Die Tätigkeitsberichte 1964 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V., liegen vor und sind, soweit die Auflage reicht, kostenlos erhältlich bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746. Das Berichtsjahr stand im Zeichen des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema 1964, 14. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen. Weitere Abschnitte berichten über die Veröffentlichungen der Dechema, über die Tätigkeit der Dechema-Fachausschüsse, über den Erfahrungsaustausch, die wissenschaftlichen Arbeiten des Dechema-Instituts und die Erwerbungen der Bibliothek. Zur Förderung der Forschung, Lehre und Entwicklung brachte die Dechema im Berichtsjahr einen Betrag von rund 317 000 DM auf. Davon entfallen 183 300 DM auf die Max-Buchner-Forschungstiftung, die mit dieser Summe 51 Forschungsarbeiten fördern konnte. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in ausführlichen Referaten mitgeteilt. Ein Verzeichnis der Normblätter des chemischen Apparatewesens sowie Ausführungen über die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und die Föderation Korrosion beschließen die Tätigkeitsberichte.

Technikgeschichte. In Fortsetzung des von 1909 bis 1941 von MATSCHOSS herausgegebenen Jahrbuches *Technikgeschichte* (Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie), gibt der Verein Deutscher Ingenieure jetzt unter der wissenschaftlichen Leitung der Professoren KLEMM (München), TREUE (Göttingen und Hannover) und WANDRUSZKA (Köln) die vierteljährlich erscheinende Zeitschrift *Technikgeschichte* heraus. Sie enthält Beiträge zur geschichtlichen Entwicklung der Technik und Industrie sowie zu den naturwissenschaftlichen Voraussetzungen. Ihr Ziel ist es, den Anteil der Technik an der allgemeingeschichtlichen Entwicklung darzustellen. Die neue Zeitschrift richtet sich an Ingenieure, Naturwissenschaftler, Historiker und an alle, die an der Technik, an der Industrie und ihrer Geschichte interessiert sind. Sie erscheint im VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.

Du Pont de Nemours International S.A. wird in der Umgebung von Genf ein neues Textilforschungslabor errichten. Die Bauarbeiten sollen noch in diesem Sommer begonnen und 1966 abgeschlossen werden. Das neue Laboratorium dient der Entwicklung der für den europäischen Markt bestimmten Produkte aus Du Pont-Textilfasern und wird sich dabei auch auf die gewonnenen Kenntnisse und Erfahrungen der Textillaboratorien der E.I. du Pont de Nemours & Company in den Vereinigten Staaten stützen.

Europäische Niederlassung der Air Reduction. Mit Hauptsitz in Antwerpen (Belgien) ist eine europäische Niederlassung für den Absatz von Schweißzubehör und Heliumgas der Air Reduction Compagny, die N.V. Airco Continental S.A., gebildet worden. Auf dem Betriebsgelände der neuen Firma befindet sich eine Heliumumfüllanlage, die erste kommerzielle Heliumgroßanlage außerhalb Nordamerikas.

National Distillers and Chemical Corporation. Ebenfalls in der Nähe von Antwerpen, in Zwijndrecht, wird die National Distillers and Chemical Corporation einen Produktionsbetrieb für Polyäthylen errichten. Die jährliche Produktionskapazität des neuen Werkes wird ungefähr 48 Millionen kg normalen Polyäthylens betragen. Die Aufnahme der Produktion wird im April 1968 erwartet.

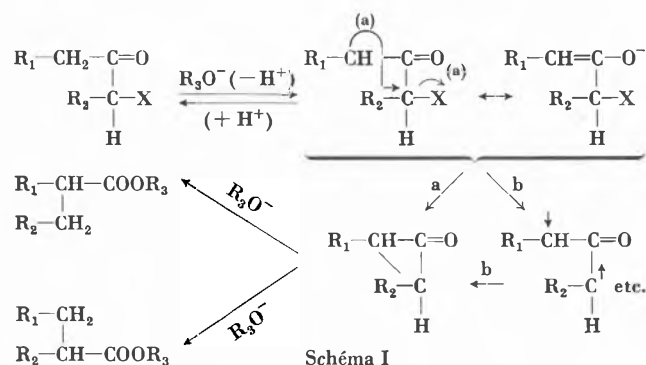
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 5 mai 1965

Professeur CHARLES R. ENGEL¹ (Université Laval, Québec, Canada), *Les transpositions Favorsky d'acétylecyclanes α -halogénés*

En 1951 LOFTFIELD² proposa un mécanisme pour les transpositions «Favorsky» de cétones α -halogénées par des réactifs alcalins (et aussi par des bases organiques)³ qui reçut, malgré les réserves formulées par l'auteur, une adhésion presque générale parce que les résultats qu'il avait obtenus avec la 2-chlorocyclohexanone-1,2-C¹⁴ éliminaient – pour ce cas – tous les mécanismes antérieurement suggérés. Le mécanisme de LOFTFIELD (schéma Ia) consiste en l'enlèvement par la base, dans l'étape déterminant la vitesse, d'un proton en position α' et en la formation concertée d'un dérivé cyclopropanonique qui est ouvert par la base. BURR et DEWAR proposèrent un mécanisme⁴ qui peut être considéré comme une variation non concertée de celui de LOFTFIELD, puisque la transformation du carbanion mésomère en dérivé cyclopropanonique s'y fait à travers un intermédiaire délocalisé (schéma Ib; l'intermédiaire délocalisé est le mieux représenté par diverses formes canoniques avec et sans séparation de charges^{4b} mais, pour simplifier, nous employons un symbole ressemblant à celui utilisé par BURR et DEWAR^{4a}).



Or, ni l'un ni l'autre de ces mécanismes, ni aucun autre mécanisme proposé jusqu'à présent, ne saurait satisfaire, chacun pris à part, les données expérimentales dans la série des acétylecyclanes α -halogénés. A première vue, le cours stérique des transpositions de 20-céto-stéroïdes 21-halogénés ou 21-tosylés rapportées dans la littérature⁵ semblait s'accorder avec le mécanisme de LOFTFIELD puisque ces réactions donnent des mélanges de 17-épimères dans une proportion approximative

de 2 : 1, la prépondérance du dérivé 17 α -méthylé pouvant s'expliquer par l'empêchement stérique sur la face β de la molécule. Mais la littérature rapportait aussi que la transposition de 20-cétones 17 α -bromées donnait d'une façon prédominante des dérivés d'acides étianiques 17 α -méthylés⁶, ce qui est en contradiction avec le mécanisme de LOFTFIELD qui devrait conduire exclusivement à des dérivés d'acides étianiques 17-iso 17 β -méthylés. WENDLER et ses collaborateurs^{6e} avaient essayé d'expliquer ceci en assumant (comme RICHARD⁷ avant eux dans un cas semblable) un transfert de l'halogène de la position 17 en position 21 avant la transposition Favorsky proprement-dite qui suivrait le cours suggéré par LOFTFIELD. Tandis que ceci pourrait expliquer les résultats que les auteurs américains avaient obtenus en faisant réagir la 17 α -bromo-3 α -acétoxy-5 β -prégnane-11,20-dione avec le méthylate de sodium dans le méthanol, cela n'expliquerait toujours pas l'obtention prédominante du dérivé 17 α -méthylé à partir du même bromure avec le bicarbonate dans le méthanol aqueux^{6c} et encore moins l'obtention presque exclusive de dérivés 17 α -méthylés par transposition avec ces derniers réactifs de 20-cétones 17 α -bromées sans fonction cétonique en position 11.

Une étude de ces problèmes dans nos laboratoires semble avoir considérablement éclairci la situation. Une investigation approfondie des transpositions de la 17 α -bromo-3 β -acétoxy-5-prégnène-20-one, de la 21-bromo-3 β -acétoxy-5-prégnène-20-one, de la 17 α -bromo-3 α ,12 α -diacétoxy-5 β -prégnane-20-one et de la 17 α -bromo-3 α -acétoxy-5 β -prégnane-11,20-dione, nous a permis de constater que les différences du cours stérique des transpositions Favorsky observées ne sont pas dues, comme suggéré auparavant, à la différence de la position du substituant halogène (17 par opposition à 21) mais à la différence du milieu réactionnel. Ainsi nous avons pu démontrer que quelle que soit la position du substituant halogène, on obtient d'une façon prédominante le dérivé 17 α -méthylé dans le milieu bicarbonate-méthanol-eau et un mélange d'épimères dans le milieu méthylate-méthanol – ce qui infirme la théorie de WENDLER. Nous avons pu montrer également que la transposition de l'acétate de la 17 α -bromoprégnénolone avec le méthylate de sodium dans le diméthoxyéthane donnait d'une façon prédominante le 17-iso-étio-ester-17 β -méthylé.

Indépendamment, HOUSE et GILMORE⁸, en reprenant les travaux de STORK et BOROWITZ⁹ sur la transposition Favorsky de 1-acétyl-2-méthyl-cyclohexanes α -halogénés, avaient mis en évidence une dépendance du cours stérique de la réaction du milieu réactionnel mais avait proposé que : «la transposition était essentiellement stéréospécifique dans un solvant non polaire et devenait stéréo-non spécifique dans un solvant polaire...», ce qui est en contradiction nette avec certains de nos résultats.

Pour expliquer les faits expérimentaux dans les deux séries – monocyclique et stéroïde – nous proposons l'hypothèse suivante : Dans un milieu qui ne favorise pas la formation d'un intermédiaire délocalisé (voir schéma I), la réaction procède d'une façon stéréospécifique, avec inversion au cas où le carbone halogéné est asymétrique ; dans un milieu qui favorise

¹ Le travail rapporté ici a été effectué en collaboration avec le Dr S. K. ROY, M. P. LACHANCE, Mme J. CAPITAINE, Mme C. MCPHERSON-FOUCAR et M. J. BILODEAU.

² R. B. LOFTFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4707.

³ A. FAVORSKY et coll., *J. Soc. Russ. Chim. Physics* 26 (1894) 559, 46 (1914) 1097; *J. prakt. Chem.* [2] 88 (1915) 658. Voir aussi les revues de R. JACQUIER (*Bull. Soc. Chim. France D 35* [1950]) et de A. S. KENDE (*Organic Reactions* 11 [1960]) 261 (J. Wiley & Sons, New York).

⁴ a) J. C. BURR et M. J. S. DEWAR, *J. Chem. Soc.* 1954, 1201; b) comparer aussi A. W. FORT, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2620, 2625.

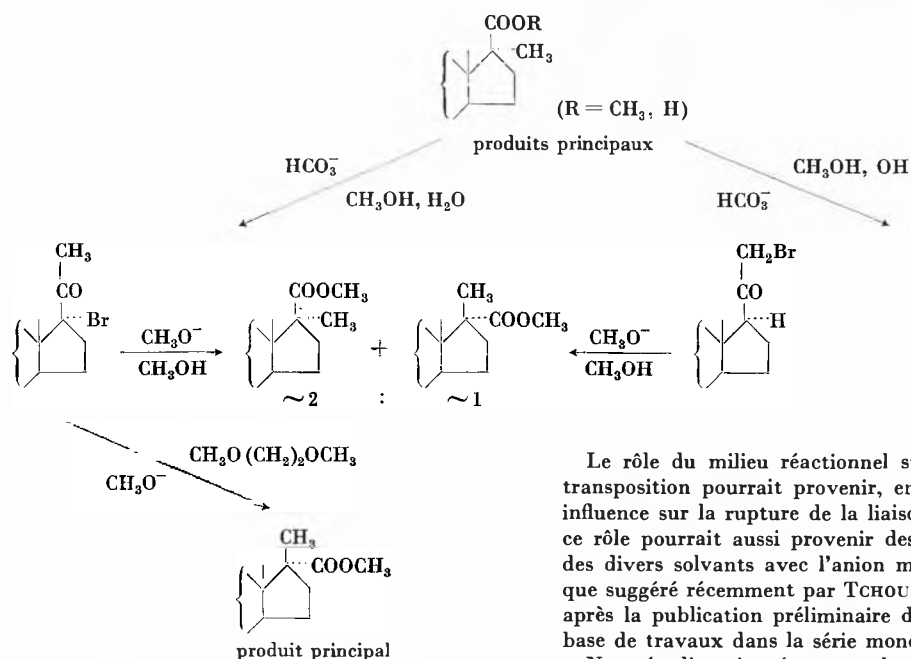
⁵ Voir entre autres : H. HEUSSER, CH. R. ENGEL et PL. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1950) 2237; CH. R. ENGEL et G. JUST, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4909.

⁶ Voir par exemple : a) R. E. MARKER et R. B. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 216; b) H. HEUSSER, CH. R. ENGEL, P. TH. HERZIG et PL. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 2265; c) CH. R. ENGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 428; d) CH. R. ENGEL, K. F. JENNINGS et G. JUST, *ibid.* 78 (1956) 6153; e) N. L. WENDLER, R. P. GRABER et J. J. HAZEN, *Tetrahedron* 3 (1958) 144.

⁷ G. RICHARD, *C. R. Acad. Sci.* 200 (1935) 1944.

⁸ H. O. HOUSE et F. GILMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3980.

⁹ G. STORK et I. J. BOROWITZ, *ibid.* 82 (1960) 4307.



la formation d'un intermédiaire délocalisé – dont la géométrie est plane –, la réaction est stéréo-non spécifique au cas où le système ne présente pas d'empêchements stériques sérieux, tel que le système monocyclique étudié par STORK⁹ et HOUSE⁸; si par contre le produit de départ, par conséquent aussi l'intermédiaire délocalisé, présente sur une de ses faces un empêchement stérique appréciable, comme c'est le cas sur la face β de 20-céto stéroïdes, la réaction peut devenir, suivant le degré d'empêchement, plus ou moins stéréosélective et il est plausible que le produit principal de la réaction puisse, dans ces conditions, être celui dont la stéréochimie est opposée au produit qui serait formé dans une réaction empruntant le mécanisme concerté de LOFTFIELD; nous proposons finalement que dans un milieu dans lequel les vitesses de formation, d'une part du dérivé cyclopropanonique directement, d'autre part de l'intermédiaire délocalisé, sont comparables, les deux mécanismes soient employés simultanément ce qui doit entraîner la formation de mélanges épimères.

Dans la série stéroïde, nous attribuons l'empêchement stérique à effet stéréosélectif surtout au groupe 18-méthyle, ce qui semble bien s'accorder non seulement avec la stéréosélectivité d'autres réactions impliquant les positions 17 et 20 mais aussi avec l'observation qu'en présence d'un groupe céto en position 11 – donc au cas d'une géométrie trigonale du carbone 11 qui entraîne un déplacement du groupe 18-méthyle et par conséquent une diminution de l'empêchement qu'il exerce sur les premiers membres de la chaîne latérale – la proportion de produits 17 β -méthylés augmente aussi bien dans le milieu bicarbonate-méthanol-eau que dans le milieu méthylate-méthanol^{6c,e}.

Au cas de la fermeture directe de l'anion dérivé d'une 20-cétone 21-halogénée, le groupe 18-méthyle ne devrait pas exercer une action stéréosélective en dépit de la géométrie plane en positions 17 et 20; en effet, le départ de l'halogène en position 21 rencontre un certain empêchement (provenant surtout du groupe 18-méthyle) au cas de la fermeture conduisant au dérivé cyclopropanonique dont le groupe méthylène a la configuration « α »; ainsi cette fermeture (favorisée en l'absence du substituant halogène, donc si elle se fait à partir du dérivé délocalisé) n'est pas nettement favorisée (ni défavorisée) au point de vue thermodynamique et la réaction n'est plus stéréosélective.

Le rôle du milieu réactionnel sur le cours stérique de la transposition pourrait provenir, en partie du moins, de son influence sur la rupture de la liaison carbone-halogène; mais ce rôle pourrait aussi provenir des différences d'interactions des divers solvants avec l'anion mésomère intermédiaire, tel que suggéré récemment par TCHOUBAR¹⁰ et ses collaborateurs après la publication préliminaire de nos résultats¹¹ et sur la base de travaux dans la série monocyclique.

Nous étudions à présent en plus de détails le rôle joué par le solvant, l'influence possible de la nature de la base employée, l'influence de divers changements stériques dans le produit de départ et l'influence de la nature du substituant halogène. Remarquons finalement que l'on peut exclure *a priori* un mécanisme semi-benzylque – qui a rencontré un regain d'intérêt à la suite des travaux de CONIA et SALAÜN¹² sur la transposition Favorsky de la α -bromo-cyclobutanone – au cas des transpositions de 20-cétones 21-halogénées car un tel mécanisme devrait conduire à des dérivés d'acides 21-prégnanoïques. Au cas de 20-cétons 17 α -halogénées un tel mécanisme est peu probable pour des raisons stériques et fut exclu expérimentalement par DEGHENGI et ses collaborateurs¹³.

Autoréférent

¹⁰ A. GAUDEMER, J. PARELLO, A. SKROBEK et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2405.

¹¹ CH. R. ENGEL, S. K. ROY, J. BILODEAU et P. LACHANCE, XIX^e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Londres, 1963, Résumé A, p. 53.

¹² J. H. CONIA et J. SALAÜN, *Tetrahedron Letters* 1963, 1175.

¹³ R. DEGHENGI, G. SCHILLING, G. PAPINEAU-COUTURE et R. GAUDRY, 47^e Conférence de l'Institut de Chimie du Canada, Kingston, 1964, Résumés, p. 77.

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 9. Juni 1965

V. GOLD (Department of Chemistry, Kings College, University of London), *Proton Transfer to Carbon*

A proton transfer to carbon is one of the steps frequently assumed to be involved in the mechanism of a more complex organic reaction. Its simplicity is usually taken for granted and other steps of the reaction are held to merit more attention. However, recent studies of aromatic hydrogen exchange, olefin hydration, and related reactions, have called attention to the need for a less superficial description of the proton transfer step. The methods of investigation of this reaction are, in the main, not the conventional ones of organic chemistry and the most powerful ones make use of the existence of three isotopes of hydrogen and the isotope effects which may therefore be studied.

One of the features of the acid-catalyzed hydration of an olefin is the formation of a new C-H bond. When carried out

in deuterium oxide as solvent, the hydration of isobutene gives t-butyl alcohol with deuterium in only one of the nine C—H bonds. The proton uptake is therefore irreversible and associated with the rate-limiting stage of the reaction which may then be regarded as a slow proton transfer from the hydrogen ion in aqueous solution to isobutene.

The deuterium isotope effects on reactions of this type were in the past obtained either by measuring the rate of reaction at a fixed concentration of a strong mineral acid for media of different isotopic composition or by comparing the isotopic composition of the new C—H bond with the isotopic composition of the medium. Since the two methods were never applied to the same compound it was not appreciated that they measured quite different effects, and misleading conclusions were drawn from the lack of agreement between isotope effect measurements on different olefins and reaction media. Recent work on the hydration of isobutene in aqueous perchloric acid has shown that the two isotope effects are indeed of different magnitude.¹ According to the theoretical equations² derived on the assumption that the hydrogen ion in solution has the formula H_3O^+ , that the transition state contains only one proton in a state substantially different from that in the water molecule, hydrogen ion, or olefin, and that other medium effects on the reaction are negligible, the two isotope effects should be related according to the equation¹

$$r = k_H/k_D l^{1+2\alpha},$$

where k_H and k_D are the rate constants of the reaction at the same concentration of hydrogen ions in H_2O and D_2O respectively, r is the product isotope effect defined by

$$r = \frac{n(1-m)}{m(1-n)},$$

n and m being the deuterium abundances in the medium and in the one newly formed C—H bond. l is a parameter characterizing hydrogen isotope formation between hydrogen ions and water

$$l = \left\{ \frac{[H_3O^+]^2 [D_2O]^3}{[D_3O^+]^2 [H_2O]^3} \right\}^{-1/\alpha},$$

and α the Brönsted exponent for the acid catalysis of the reaction. Substituting numerical values, we find that the Brönsted exponent of the reaction has a value close to unity, implying almost complete proton transfer in the transition state.

The rate isotope effect, $k_H/k_D = 1.45$, can formally be split into two opposed factors, a primary isotope effect, expressing the effect of isotopic substitution of the transferred hydrogen, and a secondary effect, arising out of the isotopic substitution of the non-transferred hydrogen nuclei of the hydrogen ion.³ Theoretical considerations,³ on the same basis as before, allow us to calculate the two isotope effects separately.

The theory based on the formula H_3O^+ is satisfactory in accounting for the rate isotope effect, including the variation of the rate as a function of the deuterium content of the medium, and product isotope effects comparing protium, deuterium, and tritium, and does not require the postulate of a more complex transition state—such as would be implied by considering proton transfer to involve a hydrogen ion $H_3O_4^+$ or by interposing a water molecule between the H_3O^+ and olefin. It does not disprove the theory in any positive sense.

There is however, indirect evidence that proton transfer from a lone-pair atom to carbon is a direct process and does not involve a "water bridge", in distinction from the rapid

proton transfer processes between two lone-pair atoms in which such indirect proton transfers appear to be the rule.⁴ The transition state for proton transfer to a substituted pyridine from an activated C—H group, which corresponds to the rate-limiting proton transfer in the halogenation of ketones, must be the same as the transition state for the reverse reaction, the proton transfer to a carbon atom of the enolate ion from the pyridinium ion. It has been found that methyl-substituents in either the pyridine or in the ketone affect the velocity of the former reaction in a sense which implies considerable steric hindrance in that transition state.⁵ This suggests that the transition state is more compact than the interposing of a water molecule between the transferred proton and the nitrogen atom of the pyridine base would allow.

⁴ EIGEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489.

⁵ FEATHER and GOLD, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 306; *J. Chem. Soc.* 1965, 1752.

Gemeinsame Frühjahrstagung der Vereinigung Schweizerischer Textilfachleute (VST), des Vereins ehemaliger Textilfachschüler Zürich (VET) und der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF)

Annähernd fünfhundert Mitglieder und Freunde der drei Schweizer Textilfachorganisationen konnte der Vizepräsident der SVF, P. VILLINGER, am 12. Juni im Kongreßhaus in Zürich zur gemeinsamen Frühjahrstagung begrüßen. Wie aus seinen einleitenden Worten hervorging, war der Zweck der Tagung die Diskussion gemeinsamer Probleme aus Textiltechnik und Textilveredlung, ihr Ziel, gegenseitiges Verständnis zu wecken und eine engere Zusammenarbeit zwischen den Produktionsgruppen der Spinnerei, Weberei, Veredlung und Ausrüstung herbeizuführen. Diesem Gedanken folgend, waren die Referate der Tagung Fragen und Problemen gewidmet, die sowohl die Weberei- und Spinnereifachleute als auch die Färber und Drucker interessieren.

Mit dem ersten Vortrag begann N. BIGLER (SVF), CIBA Aktiengesellschaft Basel, über *Praktische Textilmikroskopie – eine Methode zum Erkennen von Fehlern in Textilien*.

Mit der Textilmikroskopie steht dem Fachmann eine vielseitige Methodik zur Prüfung von Textilfasern, Halb- und Fertigfabrikaten auf Beschaffenheit, Zusammensetzung, Schäden und anderes mehr zur Verfügung. Die gebräuchlichste Art der Präparateherstellung ist jene des Einbettens des Objekts in Flüssigkeit. Für die Untersuchung beispielsweise der Oberflächenbeschaffenheit von Textilfasern hingegen bedient man sich des Abdruckverfahrens und der Halbeinbettung. Beim ersteren wird die Oberfläche des Prüflings in eine durchsichtige plastische Masse abgedruckt und, anstelle des Objekts selber, der Abdruck unter dem Mikroskop beobachtet. Bei der Halbeinbettung wird nur die dem Objektiv des Mikroskops abgewandte Hälfte der Faser mit der Flüssigkeit benetzt. Ausgezeichnete Diapositive vermitteln eine eindruckliche Demonstration dieser Möglichkeiten: gesunde, normal gewachsene Baumwolle, die sich deutlich von toter, unreifer oder mechanisch geschädigter, aber auch von mercerisierter Baumwolle im Mikroskop unterscheiden läßt. Verstreckungsdifferenzen oder Titterschwankungen, Sengschäden und andere Veränderungen der geometrischen Form synthetischer Fasern lassen sich selbst in kleinstem Ausmaße noch mikroskopisch erkennen. Aber auch Oberflächenfehler, Unegalitäten und Schädigungen in Geweben oder Gewirken können mit Hilfe des Mikroskops festgestellt werden.

Anschließend sprach A. EUGSTER (VET), *Über die Zusammenhänge zwischen Mode, Markt und Textiltechnik*.

¹ GOLD and KESSICK, *Pure Appl. Chem.* 8 (1964) 421; *Proc. Chem. Soc.* 1964, 295; *J. Chem. Soc.* 1965, in press.

² GOLD, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 255.

³ cf. KREEVOY, STEINWAND and KAYSER, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 5013; KRESGE and ONWOOD, *ibid.* 5014.

Sodann referierte N.GYR (VST) über das *Aufmachen der Rohware für den Ausrüster*.

Unter den einer gemeinsamen Lösung harrenden Fragen stellt das Aufmachen der Rohware auf den ersten Blick eine relativ bescheidene Frage dar. Eine optimale Behandlung dieses Gebietes kann jedoch zu wesentlichen Einsparungen und Qualitätsverbesserungen führen. Vor allem muß dem Zustand der Rohware, ihrer Beschriftung, der Fehlerbezeichnung und nicht zuletzt den Transportproblemen besondere Beachtung geschenkt werden. Als günstig erwiesen hat sich eine Aufmachungsart, wie sie bereits in vielen Webereien gehandhabt und vom Veredler geschätzt wird: Die Gewebe werden, ohne ihre Breite zu berücksichtigen, auf 1 m gestabt, seitlich zusammengelegt und gebunden. Sie lassen sich alsdann mit geringem Arbeitsaufwand zusammennähen und für die Veredlung vorbereiten. An Bezeichnungen sollten nur jene für den Produktionsablauf notwendigen Daten angebracht werden, nämlich die Artikelbezeichnung sowie Stückbreite, Rohmeter, Gewicht, Stücknummern und Firmencode. Vorteilhaft werden Signierstifte, Stempel oder bleichechte, haltbare Stifte dafür verwendet. Textilkreide, Fettstifte oder Etiketten sind ungeeignet. Materialfehler sollten bereits in der Weberei festgestellt und – z.B. in Form einer Fehlerliste – festgehalten werden, so daß sich der Ausrüster bei der Kontrolle nur auf einzelne Stichproben beschränken kann. Eine wesentliche Erleichterung und Verbesserung beim Transport des Veredlungsgutes brachte die Palette. Die Ware kann allerdings nur in den seltensten Fällen in einem den Grundmaßen der Palette entsprechenden Stapel aufgeschichtet werden; sehr viel günstiger sind deshalb die Box-Palette, der Container oder aber Paletten mit Aufsetzgitter. Sie erlauben ein Ein- und Ausladen ohne großen Arbeitsaufwand und schützen die Ware vor Verschmutzung und Beschädigung.

Dir. W. KELLER sprach über *Zusammenhänge zwischen Textiltechnik und Textilveredlung*.

Eines der verbindenden Glieder zwischen Textiltechnik und Textilveredlung stellt der Buntgarnsektor dar. Die Garnfärberei nimmt heute eine der bedeutendsten Produktionsparten mit der höchsten Automationsstufe der gesamten Textilveredlung ein. In bezug auf Leistung und Kapazität steht unter den verschiedensten Garnveredlungsformen die Kreuzspulfärberei an erster Stelle. Die Nachteile allerdings, die dieser Art der Färberei anhaften, sind jedem Färber bekannt. Herausgegriffen sei der immer wieder Schwierigkeiten verursachende Gehalt an Kalziumsalzen auf dem Färbegut. Sie rühren von Kalziumfluoraten her, die kurz vor der Reifezeit auf die Baumwollfelder gespritzt werden, um den Absterbeprozess der Blätter zu beschleunigen und damit die maschinelle Pflückmethode zu erleichtern. Der störenden Wirkung beim Färben begegnet man durch Herauslösen oder komplexes Binden der Salze.

Eine besondere Rolle bei der Vorbereitung des Färbegutes spielt die Schlichte. Sie selbst und der Schlichteprozess vermögen den Webelauf stark zu beeinflussen und die Qualität sowie den Nutzeffekt der Ware entscheidend mitzubestimmen. Es ist wichtig, der Schlichte bei der Aufbereitung keine biologischen Gifte beizufügen, die ihren späteren Abbau während der Entschlichtung behindern können. Aufmerksamkeit verdient auch der Einfluß der Trocknungsart auf die Beschaffenheit bzw. auf die Löslichkeit der Schlichte. So benötigt beispielsweise eine auf der Trommelschlichtmaschine behandelte Webkette fast die doppelte Benetzungszeit gegenüber einer über die Lufttrocknungsmaschine geführten Kette.

Aber auch andere Faktoren vermögen die Produktionskapazität sowie die Qualität der Ware zu mindern: Metallabrieb aus Zwirnerei und Weberei kann zu nicht unerheblichen Bleichschäden führen; Öle, Fette, Wachse, besonders das in der Weberei als Gleitmittel verwendete Paraffin bereiten in der Färberei fast unüberwindliche Schwierigkeiten; Putzstellen

in den Geweben werden durch die Veredlung meist erst sichtbar und können, da sie sich nicht mehr entfernen lassen, zu teuren Metragenvergütungen führen.

Neben all diesen technischen Problemen darf auch die wirtschaftliche Seite nicht unberücksichtigt bleiben, liegt doch die Durchschnittsrendite der Veredlungsindustrie eindeutig unter dem Mittel der schweizerischen Textilindustrie. Die Ursache dieses Gefälles ist nicht etwa im Unvermögen dieser Industrie-gruppe, sondern einzig und allein in der ungenügenden Ausnutzung der bereitgestellten Produktionskapazität zu suchen. Darin findet sich auch die Erklärung der erhöhten Kostenbildung. Es geht aber auch daraus hervor, daß das Problem optimaler Wirtschaftlichkeit nur durch eine enge Zusammenarbeit der beiden textilen Wirtschaftsgruppen gelöst werden kann.

Die Tagung fand ihren Abschluß in einer von der Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, veranstalteten Mode- und Produktschau, geleitet von Werbeberater F. SCHAAD, Zürich, die den ungeteilten Beifall der Zuschauer fand.

Diese erste gemeinsame Veranstaltung der SVF, des VET und der VST darf als sehr erfolgreich bewertet werden. Sie war ein vielversprechender Anfang der Pflege und Vertiefung der gegenseitigen Beziehungen zwischen den drei Fachvereinigungen.

Chemische Zusätze (Additive) für Automobil-, Flug- und Diesel-Treibstoffe

Vortrags- und Diskussionstagung SGSM/SVMT
vom 24. Juni 1965 im Verkehrshaus der Schweiz in Luzern

Anläßlich der obenangeführten Tagung wurde von J. R. LODWICK der BP London* das aktuelle Problem der *Treibstoff-additive* behandelt. Solche Zusätze stellen eine interessante Möglichkeit zur Erzielung einer möglichst hohen Produktqualität zu tragbaren Preisen dar.

Die schon länger bekannten *Oxydationsinhibitoren* sind bei den Autobenzinen erprobt und allgemein in Anwendung. Man nimmt an, daß solche Hemmstoffe (substituierte Amine und Phenole) die Peroxyradikale, die sich bei der Alterung der Treibstoffe im Kontakt mit der Luft bilden, durch Abgabe eines Wasserstoffatoms in ein radikalfreies Produkt verwandeln und damit die Oxydationskette unterbrechen.

Auf ähnliche Weise wirken auch die vor allem in den USA verwendeten Gasöl-*Nachdunklungsverhinderer*. *Additive des dispergierenden Typs* andererseits hemmen die Zusammenballung von Harz und Niederschlagsstoffen in Gasölen, die dann in kolloidaler Form in der Schwebe bleiben und sogar Filter ohne weiteres passieren.

Eine den Alterungsinhibitoren verwandte Gruppe von Additiven sind die *Metall-* (vor allem Kupfer-) *Desaktivatoren*. Ihre Wirkung beruht darauf, daß sie die auf die Alterung katalytisch wirkenden Kupferionen «einfangen» und in stabile, inaktive Chelate verwandeln.

In Automobiltreibstoffen werden weiter vielfach *Korrosionsinhibitoren* angewandt, welche die Rostbildung im System verhindern oder doch hemmen sollen. Es sind dies polare Verbindungen, wie Fettsäuren, Alkohole, Amine und deren Abkömmlinge, die auf den mit dem Treibstoff in Berührung stehenden Metall einen monomolekularen, wasserabstoßenden Film bilden. Solche korrosionshemmenden Mittel sind heute in gewissen Treibstoffen für militärische Zwecke sogar vorgeschrieben. Probleme ergeben sich höchstens bei unerwünschten Nebenwirkungen, z.B. wenn sie das Wasserabtrennvermögen nachteilig beeinflussen, was vor allem bei Flugturbinentreibstoffen sehr unerwünscht ist. Dies ist auch der Grund, daß solche Mittel vorläufig noch nicht allgemein zugelassen sind.

* In deutscher Sprache vorgetragen von Ing. O. LÜSCHER der BP Benzin & Petroleum AG, Zürich.

Modifikatoren für Beläge im Ansaugsystem: Es ist eine bekannte Tatsache, daß das Ansaugsystem von Ottomotoren durch nichtflüchtige Anteile des Treibstoffs, wie das bei Alterungsvorgängen entstehende «Harz», verunreinigt werden kann. Zur Kontrolle wird deshalb ein Laboratoriumabdampfversuch durchgeführt. Leider hat sich nun der Verdacht, daß dieser einfache Test die Verharzungsneigung der Treibstoffe nur teilweise wiederzugeben vermag, bestätigt. Man führt heute deshalb manchmal Prüfstandsversuche mit ganzen Vergasersystemen (z. B. in einem Einzylinder-Lausonmotor) durch.

Die Situation hat sich noch bedeutend verschärft, seitdem in gewissen Ländern aus lufthygienischen Gründen die zwangsläufige Kurbelgehäuse-Entlüftung über das Gemischansaugsystem vorgeschrieben ist. Solche nur teilweise verbrannten und teils auch gekrackten «Blow-by»-Gase neigen besonders stark zur Bildung von Belägen im Ansaugsystem.

Deshalb setzt man heute gewissen Autobenzinen eine kleine Menge Spindelöl oder aber ein Detergent zu, d. h. einen oberflächenaktiven Stoff, der sich im Ansaugsystem ausbreitet, so daß sich eventuelles Harz, aber auch Staub und andere Fremdstoffe nicht absetzen oder gar aufbauen können.

Additive zur Umwandlung von Brennkammerbelägen: Ein anderes, vor allem bei sehr hoch (über etwa 10:1) verdichtenden Motoren aufgetretenes Problem sind Verbrennungsanomalien, die sich nicht primär auf die Klopfestigkeit des Treibstoffs, sondern auf Oberflächen- und Glühzündungen zurückführen. Sie sind vor allem bei amerikanischen Wagen aufgetreten und werden als «Rumble», «Thudding», «Wild Ping», «Rough Running», «Weiterlaufen» oder «Glühzündungsklopfen» bezeichnet. Auch sie können schwere Motorschäden verursachen. Man nimmt an, daß sich kohlehaltige Verbrennungsrückstände im Zylinder unter dem katalytischen Einfluß gewisser Bleiverbindungen – wie sie als Zersetzungsprodukte bleihaltiger Klopfbremsen entstehen – spontan entzünden und dann auch das Gemisch zur Unzeit zur Entzündung bringen. Metallisches Blei andererseits verursacht Zündversager.

Solche Rückstände lassen sich nun durch Zusatz von Phosphor- oder Borverbindungen in eine weniger schädliche Form überführen. Andererseits reduziert eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit solcher Beläge die Zündkerzenstörungen.

Eine im Winter bei Automobilen nicht seltene Erscheinung ist die *Vergaservereisung*. Sie tritt vor allem bei sehr feuchter Luft und Temperaturen wenig über 0°C auf, weil sich das Wasser bei der von der Benzinverdampfung bewirkten Abkühlung im Vergasersystem als Eis absetzt. Dadurch kann der Motor abstellen. Die Störung läßt sich durch Zusatz einer geringen Menge eines niedrigen Alkohols (Äthanol oder Isopropanol) oder von noch wirksameren Stoffen, wie Dimethylformamid, Hexylenglykol usw., bekämpfen, welche auf das Wasser Gefrierpunktniedrigend wirken. Billiger sind oberflächenaktive Stoffe, die ebenfalls bis zu einem gewissen Grade das Ansetzen von Eis verhindern können. Man muß bei deren Auswahl jedoch darauf achten, daß keine unerwünschten Nebenwirkungen, wie z. B. Ablagerungsbildung auf erhitzten Motorenbestandteilen, auftreten.

Gewisse Spezifikationen schreiben die Verwendung von Vereisungsverhinderern auch bei Flugturbinentreibstoffen vor, wo eine Vereisung kritischer Teile des Treibstoffsystems, wie z. B. der Filter, zu einer Abschnürung des Treibstoffstroms führen kann.

Auch zur *Verbesserung des Kälteverhaltens* von Dieseltreibstoffen (Gasöl) wurden Additive entwickelt. Sie können die Paraffinabscheidung zwar nicht aufhalten – und sind deshalb auch ohne Wirkung auf die Temperatur der beginnenden Kristallabscheidung, d. h. den Trübungspunkt des Öles. Doch können sie die Bildung grober Kristalle verhindern und haben dann u. U. einen erheblichen Einfluß auf den *Stockpunkt* des Treibstoffes.

Leider reagieren verschiedene Gasöle sehr unterschiedlich auf solche Mittel, so daß deren Anwendung nicht als ein universelles Mittel zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Gasölen betrachtet werden kann.

Klopfbremsen: Die bereits seit vier Jahrzehnten angewandte und bisher bewährteste Klopfbremse ist das Bleitetraäthyl (Btā). Daneben hat einige Zeit nur das Eisencarbonyl eine gewisse Bedeutung erlangt. Neuerdings werden nun aber auch andere, leichter flüchtige Blei-Alkylverbindungen, u. a. das Bleitetramethyl (Btm), Gemische von Btā und Btm und chemische Zwischenprodukte der beiden angeboten. Mit ihrer Hilfe gelingt es, die Klopfestigkeit besser über den Siedebereich der Treibstoffe zu verteilen, so daß sich vor allem die in gewissen Wagentypen lästige Erscheinung des Beschleunigungsklopfens eindämmen läßt. Die Wirksamkeit solcher bleihaltiger Additive beruht vermutlich darauf, daß sie in der Hitze zerfallen und dann die freien Radikale der Kohlenwasserstoffe, die sonst zum Klopfen führen, desaktivieren.

Daneben wird als «Bleistreckmittel» (Lead Appreciator) Butylacetat vorgeschlagen. Es soll die mit einer Aktivitätseinbuße gepaarte gehende Zusammenballung der Btā-Zersetzungsprodukte verhindern.

Schließlich kam in jüngerer Zeit noch eine *Mangan-haltige* Klopfbremse auf den Markt, die vor allem in Ergänzung zum Btā verwendet wird.

Verbrennungsverbesserer: Solche sind vor allem in Dieseltreibstoffen von Bedeutung. Die eine Gruppe derselben wirkt *Cetanzahl-erhöhend*, d. h. verbessert die Zündwilligkeit. Damit soll sich der Gehalt der Auspuffgase an schlecht riechenden Aldehyden und dem giftigen CO vermindern; auch dürften die Motoren bei Verwendung von an sich etwas wenig zündwilligen Treibstoffen nach Zusatz solcher Mittel ruhiger laufen.

Eine erhebliche Aufmerksamkeit erfreuen sich neuerdings Additive, die *rauchvermindernd* wirken sollen. Da heute den Fragen der Lufthygiene vermehrtes Interesse entgegengebracht wird, herrscht auf diesem Gebiete momentan eine ganz erhebliche Forschungstätigkeit.

Ein letzter zu besprechender Zusatz will mit den sich beim Pumpen von Erdölprodukten bildenden elektrischen Aufladungen, die zu einer gefährlichen Funkenbildung führen können, fertig werden. Solche *antistatischen Zusätze* erhöhen die Leitfähigkeit, so daß die Aufladungen unschädlich abfließen. Sie wären vor allem beim Flugturbinentreibstoff von Bedeutung. Ihre Anwendung dürfte in nächster Zukunft in die Spezifikationen Eingang finden.

Dr. H. Ruf, EMPA, Dübendorf

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

8. Juli 1965

Dr. R. MEYER (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Zur Reaktionskinetik des Silbersalzdifusionsverfahrens*

Der Silbersalzdifusionsprozeß wird als Schnellkopierverfahren weitgehend angewendet zur Herstellung von Bürokopien und in der bildmäßigen Photographie im sogenannten Landverfahren.

Der technische Vorgang ist folgender: Eine belichtete Silberhalogenidschicht wird gleichzeitig, aber örtlich getrennt, mit einer lichtunempfindlichen Positivschicht durch ein Entwicklerbad geführt und am Ende des Bades durch rotierende Quetschrollen in innigen Kontakt gebracht. Im Entwicklerbad wird an den belichteten Stellen das Silberhalogenid des Negativs innerhalb weniger Sekunden zu Silber reduziert.

Das Positivpapier enthält in einem quellbarem Gelatine- oder Kunststoffüberzug eine außerordentlich große Anzahl von kolloiden Silber- oder Silbersulfidkeimen und eine beträchtliche Konzentration an Fixiermittel (Thiosulfat). Im Kontakt

mit dem Negativpapier diffundiert das im Positiv vorhandene Fixiermittel in das Negativ, löst an den unbelichteten Stellen das Silberhalogenid und bildet relativ beständige Silberkomplexe.

Die Silberkomplexe diffundieren vom Negativ zum Positiv und in Gegenwart des im Entwicklerbad aufgenommenen Entwicklers findet an den kolloiden Silber- oder Silbersulfidkeimen ein Zerfall des Silberkomplexes und eine Reduktion der Silberionen zu Silber statt (Physikalische Entwicklung).

Diese gekoppelte Folge von Diffusion – Lösung – Diffusion – physikalischer Entwicklung wurde theoretisch untersucht und der Zeitverlauf der Reaktionen maschinell unter verschiedenen

Annahmen errechnet. Zeitbeeinflussende Größen sind außer den Diffusionskoeffizienten, die Zahl und Größe der Silberhalogenidkörner und die Zahl und Größe der kolloiden Keime.

Der Einfluß dieser Parameter auf die gesamte Reaktionsfolge wurde diskutiert. Im Prinzip ergibt sich, daß bei derartigen Reaktionsfolgen die zuerst ablaufenden Prozesse die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses am stärksten beeinflussen.

Nur in Fällen extrem langsamer Reaktionen können auch die letzten Stufen der Reaktionsfolge geschwindigkeitsbestimmend sein.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juni 1965, kumulativ für Januar – Juni 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total 1. Semester 1965	Juni 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total 1. Semester 1964
Maschinen und Apparate	236 358	22,4	1 332 616	226 504	23,1	1 256 654
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	64 231	6,1	356 650	60 693	6,2	309 789
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	48 376	4,6	260 059	43 583	4,5	233 542
Diverse Fahrzeuge	15 513	1,5	41 018	4 984	0,5	31 172
Diverse Metalle	64 740	6,1	371 898	54 799	5,6	301 477
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	39 344	3,7	231 563	31 816	3,2	172 493
Uhren	146 933	13,9	796 956	136 763	13,9	724 565
Chemische Erzeugnisse	221 109	20,9	1 267 995	205 124	20,9	1 121 160
Textilien*	96 763	9,1	628 357	96 902	9,9	600 617
Erzeugnisse übriger Industrien	123 488	11,7	737 611	120 087	12,2	672 775
Total	1 056 855	100,0	6 024 723	981 255	100,0	5 424 244

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 7,7 %

+ 11,1 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total 1. Semester 1965	Juni 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total 1. Semester 1964
Maschinen und Apparate	141 597	10,6	826 194	157 679	11,5	890 103
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	65 857	5,0	353 057	56 048	4,1	316 672
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	25 543	1,9	152 169	22 505	1,6	135 695
Diverse Fahrzeuge	126 667	9,5	770 379	130 907	9,6	846 116
Diverse Metalle	151 204	11,4	981 743	155 311	11,3	835 956
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	40 891	3,1	246 532	35 017	2,6	205 231
Uhren	6 345	0,5	36 634	5 649	0,4	28 264
Chemische Erzeugnisse	149 220	11,2	849 746	135 903	9,9	741 537
Textilien*	97 918	7,4	730 428	117 014	8,6	750 606
Erzeugnisse übriger Industrien	524 398	39,4	2 860 819	553 382	40,4	2 975 738
Total	1 329 640	100,0	7 807 701	1 369 415	100,0	7 725 918

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

– 2,9 %

+ 1,0 %

* Ohne Position 5910.01

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1965, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juni 1965	Total 1. Semester 1965	Juni 1964	Total 1. Semester 1964	Juni 1965	Total 1. Semester 1965	Juni 1964	Total 1. Semester 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3336	19027	3200	17335	12610	87259	12918	79045
Organische chemische Erzeugnisse	29	70661	394779	62875	332603	46763	272006	40357	226500
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	55012	275428	43602	228148	7822	45394	7533	41558
Düngemittel	31a	218	1153	313	1440	6606	23574	5933	21986
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	51466	315780	55620	309264	12597	70318	10930	58828
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	8858	58655	9689	46606	6322	32256	5457	27513
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4590	27770	4540	26679	4080	21660	3701	18647
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	456	3148	706	4129	1538	8367	1307	6643
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	257	1484	208	1185	464	2181	246	2048
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	15	109	32	67	528	2495	367	2257
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10667	81069	10796	72018	7707	47200	7103	37829
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	12494	69723	10266	60173	24827	141301	22423	121708
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3079	19870	3277	21513	17356	95735	17628	96975
Total		221109	1267995	205124	1121160	149220	849746	135903	741537

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 7,8 % + 13,1 %

+ 9,8 % + 14,6 %

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 1510.01, 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

Argentinien

Die argentinische Zentralbank hat mit Rundschreiben Nr. 235 vom 14. Juni 1965 neue Richtlinien für die Abgabe von Devisen erlassen. Die Handelsbanken haben nunmehr die Verantwortung für die Ordnungsmäßigkeit des dem Devisentransfer zugrunde liegenden Geschäftes. Diese Banken sind ermächtigt, vom Auftragsteller Dokumente zu verlangen, um seine Identität und Solvenz feststellen zu können. Falls diese Prüfung positiv ausfällt, entscheidet sodann die Zentralbank endgültig im Rahmen ihrer verfügbaren Devisen.

Die argentinische Regierung wurde von der Abgeordneten-kammer ermächtigt, in Zukunft die Brüsseler Zollnomenklatur zu verwenden. Die Ausarbeitung des neuen Zolltarifes ist bereits im Laufe der letzten Jahre erfolgt. Die Anwendung soll 60 Tage nach der entsprechenden Veröffentlichung im argentinischen Bundesgesetzblatt erfolgen.

Das neue Gesetz Nr. 16663 vom 15. Juni 1965 über Dividendenbesteuerung wurde mit Dekret Nr. 4976/65 gebilligt. Folgende Bestimmungen wurden erlassen:

1. Dividenden sind für den Empfänger steuerfrei. Dagegen hat die ausschüttende Gesellschaft zu eigenen Lasten eine Dividendensteuer von 8% plus der zusätzlichen Notstandssteuer (zurzeit 15% der eigentlichen Steuer) zu zahlen. Das gilt gleichermaßen für die im inländischen und für die im ausländischen Besitz befindlichen Aktien.
2. Ausländische Gesellschaften, die in Argentinien eine Niederlassung unterhalten, haben auf ihre Gewinne eine definitive Steuer von 38,36% plus Notstandssteuer abzuführen.
3. Gewinnausschüttungen an nicht im Lande ansässige Personen, mit Ausnahme der unter 1. erwähnten Dividendenzahlungen, sind ebenfalls einer definitiven Steuer von 38,36% plus Notstandssteuer unterworfen.

Der Steuersatz für Zinsen aus Finanzkrediten, für Lizenzgebühren u.ä. beläuft sich auf 38,36%. Die zusätzliche Notstandssteuer beträgt wie in den anderen Fällen 15% der eigentlichen Steuer. Der bereits früher für Zinsen, Lizenzgebühren u.ä. von 50% auf 10% reduzierte steuerlich absetzbare Betrag wird beibehalten.

Australien

Der neue australische Zolltarif nach dem Brüsseler Schema ist am 1. Juli 1965 in Kraft getreten. Der neue Tarif enthält an Stelle der im alten Tarif vorgesehenen drei Zollsatzspalten nur noch zwei, und zwar die Präferenzzölle und die Meistbegünstigungszölle, die dadurch den Charakter der allgemeinen Zölle erhalten. Eine besondere Tarifvorschrift besagt jedoch, daß Australien bei vorliegendem Anlaß einen Zusatzzoll (Surcharge) in Höhe von 20% zu den tariflichen Sätzen erheben kann.

Indien

Die indische Regierung hat mit dreimonatiger Verspätung am 1. Juli 1965 die Vorschriften für die Zuteilung von Importlizenzen an «Established Importers» für die Zeit vom April 1965 bis März 1966 veröffentlicht. Die Importpolitik für die anderen Verbraucher im sogenannten Roten Buch sollte Mitte Juli 1965 bekanntgegeben werden. In Anbetracht der außerordentlich angespannten Devisenlage sind für die «Established Importers» erhebliche Kürzungen der Quoten vorgesehen. Die Einfuhr von gewissen Pharmazeutika und Chemikalien wurde untersagt.

Kolumbien

Die Erzeugnisse, die bisher aus den ALALC-Ländern frei nach Kolumbien importiert werden konnten, wurden auf die Liste der importlizenzenpflichtigen Waren gesetzt. Damit soll eine Devisenersparnis durch die Verminderung dieser Einfuhren angestrebt werden. Durch eine verbesserte Kontrolle sollen auch die immer mehr überhand nehmenden Überfakturierungen verhindert werden.

Pakistan

Die neuen Einfuhrvorschriften für die Periode vom 1. Juli 1965 bis 30. Juni 1966 wurden in der *Gazette of Pakistan* vom 5. Juli 1965 veröffentlicht. Gegenüber früher werden die Lizenzen nunmehr für ein ganzes Jahr erteilt. Importbewilligungen mit einem Wert von über 5000 Rs. können bis 31. Dezember 1965 indessen nur zu 50% ausgenützt werden. Für Lizenzen bis zum erwähnten Betrag finden diese einschränkenden Bestimmungen keine Anwendung.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft
für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Progress in Chemical Toxicology, Vol. 2. Von A. STOLMAN. X + 416 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 14.00. – Wie Vol. 1 dieser Serie (referiert in *Chimia* 8 [1965] 289), so begrüßen wir auch Vol. 2 als willkommene Ergänzung des von C. P. STEWART und A. STOLMAN in den Jahren 1960/61 herausgegebenen Standardwerkes *Toxicology, Mechanisms and Analytical Methods*. – Der weitaus umfangreichste (180 Seiten) und auch wertvollste Artikel des Buches ist der Fortschrittsbericht von STOLMAN und STEWART über Absorption, Verteilung und Exkretion von Giftstoffen. Diese Literaturübersicht ist sehr reichhaltig, wenn auch nicht ohne Lücken, was allerdings bei der Fülle des publizierten Materials begreiflich ist. So sind z. B. die schönen Arbeiten über die Schlafmittel vom Typus Persedon und Noludar nicht berücksichtigt. Die Gliederung in Gase und Dämpfe, wasserdampfgefährliche Flüssigkeiten, aus saurem und aus alkalischem Milieu mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Pharmaka und in metallische Giftstoffe ist nicht durchwegs konsequent durchgeführt. Störend wirkt in unseren Augen hauptsächlich, daß Insektizide wie DDT und Thiophosphorsäureester (Parathion) unter die aus alkalischem Milieu extrahierbaren Stoffe eingeordnet sind, was zu Mißverständnissen über die Isolierungsmethodik führen könnte. Auch gehören die Angaben über Fluorid sicherlich eher in Kapitel V-C als zu den Metallen. – Die weiteren Artikel des Bandes sind chemisch-analytischen Fragen gewidmet und in ihrer Thematik bedeutend enger gefaßt. In knapp 40 Seiten beschreiben D. STEWART und D. S. ERLEY vorerst ihr Vorgehen bei der Erfassung von gas- oder dampfförmigen Giftstoffen mittels Infrarotanalyse. Dann folgt, von L. R. GOLDBAUM und T. J. DOMANSKI, auf 18 Seiten eine Schilderung eines Verfahrens für die toxikologische Analyse auf basische Pharmaka. Hier hätten unbedingt an Stelle der unübersichtlichen und unvollständigen Tabellen mit den UV-Extinktionswerten die eigentlichen Spektren wiedergegeben werden sollen, verwenden doch heute die meisten toxikologischen Untersuchungsstellen selbstregistrierende Spektrophotometer. In einem etwas uneinheitlichen 40seitigen Kapitel faßt H. V. STREET einige von ihm bearbeitete Schnellmethoden der toxikologischen Analyse zusammen. Es handelt sich hauptsächlich um Modifikationen der Papierchromatographie mittels zu Ionenaustauschbogen verwandeltem oder imprägniertem Papier, also um Methoden, die sicherlich seit Einführung der Dünnschichtchromatographie an Bedeutung verloren haben. Auch der letzte Abschnitt im Kapitel von STREET über die Identifikation von Barbituraten nach Behandlung mit konzentrierter heißer Schwefelsäure hat uns wenig überzeugt. L. A. DAL CORTIVO und M. CEFOLA beschreiben in knapp 35 Seiten einige der spektrographischen Analyse vorausgehende Präparationsmethoden, wobei die Zerstörung orga-

nischen Materials durch Trockenveraschung und durch Naßverbrennung sowie die Anreicherung von Metallen durch elektrolytische Abscheidung, Extraktion in organische Lösungsmittel, chromatographische Methoden und Ionenaustausch berücksichtigt werden. A. STOLMAN beschließt den Band mit einem über 60 Seiten umfassenden Kapitel über die Dünnschichtchromatographie in der Toxikologie, dessen Gehalt in den tabellarisch zusammengestellten R_f -Werten liegt. – Aus dem Vorstehenden mag ersichtlich sein, daß wir Band 2 der Fortschrittsberichte in chemischer Toxikologie dank dem ersten Kapitel von STOLMAN und STEWART über den Metabolismus von Giftstoffen in unserer Bibliothek nicht missen möchten und sehr oft als Nachschlagewerk gebrauchen. Die analytischen Kapitel geben wohl einige interessante Anregungen, sind jedoch in ihrem Gehalt nicht durchwegs befriedigend und besitzen auch nicht alle genügend Aktualität, um ihre Aufnahme zu rechtfertigen. H. Brandenberger

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 2. Herausgeber: F. G. A. STONE und R. WEST. X + 440 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 15.00. – Der zweite Band der *Advances in Organometallic Chemistry* wendet sich mit sieben Beiträgen wiederum vorwiegend an die Spezialisten auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen. Wie schon bei der Besprechung des ersten Bandes gesagt worden ist, dürften gewisse Aspekte der behandelten Teilgebiete auch von allgemeinem Interesse sein. Erfreulicherweise wurde sowohl inhaltlich wie ausstattungsmäßig wiederum ein sehr hohes Niveau erreicht. Weniger erfreulich jedoch ist eine etwa 30 prozentige Preiserhöhung im Vergleich zu dem im Umfang etwas kleineren ersten Band. Im ersten ausgezeichneten Referat des zweiten Bandes befaßt sich G. N. SCHRAUZER mit der Chemie der auch technisch bedeutsamen Organo-Nickelverbindungen (Nickelcarbonyl, Oxosynthese, Nickelolefinkomplexe usw.). H. A. SKINNER behandelt die Energieverhältnisse von Metall-Kohlenstoff-Bindungen und gibt dabei u. a. eine nützliche Sammlung von entsprechenden Bildungswärmen. Im weiteren enthält der besprochene Band je ein Referat über Elektronenstrukturen von Alkalimetall-aromat-addukten (E. DE BOER) sowie über Allyl-Metall-Komplexe (M. L. H. GREEN und P. L. I. NAGY). R. B. KING bespricht in seinem wohlfundierten Beitrag die Reaktionen zwischen Metallcarbonylen und Alkali-Metallen. Das folgende Referat von R. KÖSTER umfaßt die Synthesen, Eigenschaften und Reaktionen von zyklischen Boranen unter vorwiegender Berücksichtigung von Verbindungen mit nur einem Heteroatom. Abgeschlossen wird der Sammelband durch eine Arbeit von J. BIRMINGHAM über die verschiedenen Möglichkeiten zur Synthese von Cyclopentadien-Metall-Verbindungen. H. Wehrli

Organic Complexing Reagents. Structure, Behavior and Application to Inorganic Analysis. Von D. D. PERRIN. XX + 365 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 90 s. – Es handelt sich um Band 18 der Reihe *Chemical Analysis, Monographs on Analytical Chemistry and its Applications* (Herausgeber: ELVING und KOLTHOFF). Es war die Absicht PERRINS, die modernen Gesichtspunkte innerhalb der Koordinationschemie zu einem Werkzeug für den angesprochenen anorganischen Analytiker zusammenzufassen, dessen Ziel etwa das spezifische Reagens «nach Maß» darstellt. In dieser Absicht werden viele bekannte Bruchstücke aus der Bindungslehre, der Stereochemie, der Thermodynamik, der Reaktionskinetik und der Spektroskopie von Komplexverbindungen in den ersten acht Kapiteln untergebracht, was etwa die Hälfte des Buches beansprucht. Die analytisch unmittelbar relevanten Sachgebiete werden in der zweiten Hälfte des Buches berührt, so die Löslichkeit von Komplexen, die Extraktion in organische Lösungsmittel und Reaktionen organischer Reagenzien mit anorganischen Anionen. Im 13. Kapitel werden auf 50 Seiten sehr komprimiert die analytischen Eigenschaften der Elemente behandelt, leider auf eine sozusagen neutrale Art und Weise. Als ein Ausblick ist das Schlußkapitel über die rationalisierte Suche nach neuen analytisch brauchbaren organischen Reagenzien kurz gefaßt. Als Ganzes gesehen ist das Buch ein eigenartiges Hybrid von grundlegender Komplexchemie und analytischer Anwendung der Komplexbildung mit organischen Liganden. Der erste Teil ist in sich selbst ungenügend, um diese Grundlagen sauber und überzeugend zu vermitteln, und die analytische Anwendung kommt des ersten Teils wegen eigentlich zu kurz. Weil zu viele «grundlegende» Aspekte und «Faktoren» durcheinandergewirbelt werden, ist der Verfasser seinem eigentlichen Ziel etwas untreu geworden. Dies ist sehr schade, denn neben vielen Tatsachen, die nur den anorganischen Anfänger – und an diesen richtet sich das Buch gar nicht – interessieren können, sind höchst interessante versteckt, denen die Verdünnung schadet. Man muß bedauern, daß nicht Kapitel 11 und 13 (Reaktionen mit anorganischen Anionen; analytische Eigenschaften der Elemente) allein zu einer Monographie ausgearbeitet worden sind, in welcher der erste Teil des Buches in lebendige Tatsachen hätte eingeflochten werden können.

W. Schneider

Methods in Hormone Research, Vol. III, Steroidal Activity in Experimental Animals and Man, Part A. Von R. I. DOREMAN. VII + 532 Seiten, Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 19.00. – Vol. IV: *Steroidal Activity in Experimental Animals and Man, Part B.* Von R. I. DOREMAN. XII + 362 Seiten, Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 13.00. – War Band 1 dieser Reihe den chemischen und Band 2 den biologischen Bestimmungsmethoden gewidmet, wird in den beiden kürzlich erschienenen Bänden 3 und 4 auf die «nichthormonalen» Wirkungen der steroiden Hormone eingegangen. Die Ausweitung der ursprünglichen Zielsetzung dieser Reihe ist sehr erwünscht, weil die teils unspezifischen, teils als Nebenwirkung zu beziehenden Effekte eine zusätzliche Charakterisierung der Vielzahl biologisch aktiver Steroide ermöglichen. In allen Beiträgen der Bände 3 und 4 wird denn auch der vergleichende Aspekt in den Vordergrund gerückt: Auf Grund eines überaus umfangreichen Materials wird versucht, gesetzmäßige Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Wirkung herzuleiten. Experimentelle Befunde am Versuchstier werden jenen am Menschen gegenübergestellt und die bestehenden Unterschiede zu deuten versucht. – Band 3, d. h. Teil A, umfaßt neun Beiträge: 1. Eine vergleichende Studie über die Wirkung von Östrogenen an verschiedenen Testobjekten, wobei den Chemikern speziell die Wirkung auf Enzyme (z. B. Placenta-Isocitrat-Dehydrogenase) interessieren dürfte. 2. Einen Überblick über die Steroide mit *Anti-Östrogen-Aktivität*, z. B. die Spirolactone. 3. Einen Beitrag über die *Strahlenschutzwirkung*, wie sie bestimmten Corticoiden und Östrogenen, nicht aber Androgenen eigen ist. 4. Im Hinblick auf die oft versuchte Hormontherapie des Krebses dürfte die Übersicht über die Steroide mit *Anti-Tumor-Aktivität* beim Brustkrebs von Ratte und Maus besonderem Interesse begegnen. 5. Ein weiterer Beitrag beschäftigt sich mit der Beeinflussung des Lipidstoffwechsels durch Steroide. Zwar gelingt es im Tierversuch mittels Δ^4 -Cholestenon den Cholesterinspiegel des Blutes herabzusetzen. Leider blieb den Versuchen am Menschen mit nicht-toxischen Dosen ein Erfolg versagt. 6. In einer über 60 Seiten umfassenden Tabelle wird über die biologische Aktivität aller untersuchten Corticoide sowie über die zwischen Spezies und Methoden beobachteten Unterschiede berichtet. Beitrag 7 gibt einen Überblick über die Steroide mit *Anti-Aldosteron-Wirkung*, während in Beitrag 8 auf die depressive bzw. *anästhesierende* Wirkung von Steroiden, besonders

von Hydroxydion, eingegangen wird. Im letzten Beitrag wird auf die Frage eingegangen, inwiefern sich der Kopulationsreflex des ovariectomierten Meerschweinchens als *Schnelltest* auf Steroide mit Gestagen-Aktivität verwenden läßt. – Band 4, d. h. Teil B, umfaßt zehn weitere Beiträge folgenden Inhaltes: 1. *Thermogene* Eigenschaften der Steroide, besonders des Progesterons und der «steroiden Pyrogene»; 2. *Anabole* Steroide; 3. *Anti-Androgene*; 4. Hormone mit *Anti-Progesteron-Aktivität*; 5. Wirkung von Steroiden auf das *Prostata-Carcinom*; 6. Beziehungen zwischen Steroidwirkung und *Tumör-genese*; 7. Steroide mit hemmender Wirkung auf das *Tumorzustand*; 8. Überblick über die Steroide mit Wirkung auf die endokrine und exokrine Aktivität des Pankreas; 9. Experimentelle Erzeugung von *Magenulcera* beim Versuchstier durch Corticoide und ACTH; 10. Wirkung von Steroiden auf die β -*Glucuronidase-Aktivität* der Niere, welche sich bei der Maus im Sinne einer Induktion (z. B. durch Testosteron) um ein Vielfaches erhöhen läßt. – Alle Beiträge sind reichlich mit Tabellen und graphischen Darstellungen versehen. Kapitelweise angeordnete, sehr ausführlich gehaltene Literaturverzeichnisse sowie ein Sach- und Autorenregister am Schluß eines jeden Bandes erleichtern die Orientierung und das Auffinden der Originalarbeiten. Das nun vierbändige Werk wird demjenigen, der sich auf dem Gebiet der Chemie und Biologie der steroiden Hormone über den neuesten Stand der Forschung informieren will, ohne Zweifel sehr gute Dienste leisten.

H. Aebi

Physikalische Chemie. Ein Vorlesungskurs. Von K. SCHÄFER. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. XII + 432 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 36,-. – Eine zusammenfassende und überblickende Darstellung der physikalischen Chemie auf wenig mehr als 400 Seiten zu schreiben, ist sicher keine einfache Sache. Eine solche Darstellung ist KLAUS SCHÄFER bereits bei der ersten Auflage des vorliegenden Buches gelungen. In der neuen Auflage ist der Abschnitt VI über die Struktur der Materie sehr erweitert worden. Ausgehend von der alten Quantentheorie, findet die Wellenmechanik eine schön aufgebaute und verständliche Darstellung. Wie auch in den anderen Kapiteln ist hier Wert darauf gelegt, möglichst alle benötigten Formeln herzuleiten. Das Kapitel kann wirklich als gute Einführung in die Quantentheorie und Wellenmechanik empfohlen werden. Näherungsverfahren sind diskutiert und werden bei der Darstellung von Molekülzuständen angewendet. Die anderen Gebiete der physikalischen Chemie sind in fünf weiteren Abschnitten dargestellt. Unter dem Titel «Aggregationen und ihre Zustandgleichungen» kommen ideale Gase, kinetische Theorie, verdünnte Lösungen, reale Gase und Übergang zur Flüssigkeit wie auch der kondensierte Zustand der Materie zur Sprache. Die Gebiete, welche den ersten und zweiten Hauptsatz sowie das Nernst'sche Wärmetheorem betreffen, sind in den Abschnitten II und III unter den Begriffen «Energieinhalt der Materie» und «Chemische und thermodynamische Gleichgewichte» beschrieben. Ein weiterer Abschnitt ist der Elektrochemie gewidmet. Auf eine ausführliche Darstellung der Debye-Hückelschen Theorie wird verzichtet. Dies fällt allerdings nur deshalb auf, da der Leser mit gut verständlichen Ableitungen der Formeln immer wieder verwöhnt wird. Der Abschnitt V heißt «Chemische Kinetik» und behandelt in je einem Kapitel die Homogen- und Heterogenkinetik. Das vorliegende Lehrbuch darf jedem Studierenden der Chemie wirklich empfohlen werden. Bei dem heutzutage herrschenden Mangel an deutschsprachigen Lehrbüchern für das gesamte Gebiet der physikalischen Chemie ist der als Lehrbuch ausgearbeitete Vorlesungskurs von KLAUS SCHÄFER ganz besonders wertvoll.

Max Thürkauf

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 6. Von F. A. COTTON. 350 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 105 s. – Der neueste Band dieser Standardserie enthält vier Beiträge von unterschiedlichem Gewicht, die aber alle in den engeren Kreis substantieller anorganischer Chemie fallen. G. W. A. FOWLES faßt jene Reaktionen von Metallhalogeniden der Gruppen IV, V und VI A mit Ammoniak und aliphatischen Anionen zusammen, deren Studium in der neueren Zeit hauptsächlich ihm selbst zu verdanken ist. Es werden vor allem die analytischen Befunde innerhalb der Ammonolyseprozesse diskutiert, weil die strukturellen Daten zurzeit noch wenig ins Gewicht fallen. J. H. HOLLOWAY gibt in kondensierter Form eine wertvolle Übersicht über die Reaktionen der einstigen Edelgase Krypton, Xenon und Radon. Der Reihe nach kommen die Xenon-Addukte mit MF_6 ($M = Pt, Rh, Ru, Sb, Ta, P$) zur Sprache, hernach seine Fluoride, Oxidfluoride und Oxide sowie die Fluoride des Kryptons und Radons. Den dritten Beitrag kleineren Umfanges schrieben R. S. DRAGO und K. F. PURCELL; er handelt vom sogenannten Koordinationsmodell in nicht-

wässrigen Lösungen. Gemeint ist damit der einzige konsequente Gesichtspunkt, welcher ausgehend vom gasförmigen Metallion über das solvatisierte Ion zur gemischten Ligandsphäre führt, welche Anionen nebst Lösungsmittelleigenen Partikeln enthält. Das etwas heterogene Kapitel beweist hauptsächlich, wie lückenhaft und spärlich vor allem quantitative Daten gegenüber denjenigen für wässrige Systeme noch sind. Diese Domäne ist eigentlich noch nicht reif für eine aufschlußreiche Review. Der gewichtigste Abschnitt, etwa die Hälfte des Buches umfassend, stammt von B. N. FIGGIS und J. LEWIS und ist den magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen gewidmet. Die Ausgangspunkte der Theorie sowie deren Resultate werden auf etwa 50 Seiten zusammengefaßt. Es wird gezeigt, wie Ligandfelder verschiedener Symmetrie bei variablem relativem Gewicht der Spinbahnkopplung diejenigen Terme freier gasförmiger Ionen beeinflussen, welche für die magnetischen Eigenschaften ausschlaggebend sind. Die theoretischen Betrachtungen werden beschränkt auf magnetisch verdünnte Systeme, weil kürzlich über das Gebiet der antiferromagnetischen Verbindungen eine ausführliche Monographie erschienen ist (GOODENOUGH, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, 1963). Die komprimierte Darstellung will natürlich nicht selbsttragend sein, verhilft aber einerseits zum unmittelbaren Zugang zu den relevanten expliziten Abhandlungen und andererseits zum tieferen Einblick in das reichhaltige Tatsachenmaterial. Bei dessen Auswahl wurden speziell auch die zweite und dritte Übergangsreihe berücksichtigt, die erstmals in einer Review derart gründlich gesichtet werden. Großer Wert wurde auf Wiedergabe von Daten gelegt, die für ein größeres Temperaturintervall gelten. Die kritisch verarbeitete neuere Literatur ist von eindrucklichem Umfang (670 Zitate).

W. Schneider

Nuclear and Radiochemistry. Par F. FRIEDLÄNDER, J. KENNEDY et J. M. MILLER, 2nd edition. XII + 585 pages. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Reliée 68 s. – Il s'agit d'une nouvelle édition, revue et augmentée de l'ouvrage *Nuclear and Radiochemistry* des deux premiers auteurs (1955), lui-même succédant à *Introduction to Radiochemistry* publié en 1949. – Dans cette nouvelle version comme dans les précédentes, les auteurs ont su rester dans la ligne qu'ils s'étaient tracée, donner un précis tant de la chimie nucléaire, étude des propriétés et des réactions du noyau de l'atome, que de la radiochimie, science qui a pour but d'étudier les problèmes chimiques à l'aide des noyaux radioactifs. En rassemblant ainsi les connaissances de base de deux disciplines scientifiques en pleine évolution, qui tendent à diverger, ils ont pris un parti qui n'est pas le plus facile, mais qui s'est montré certainement très heureux, preuve en soit le succès des nombreuses éditions et traductions de l'ouvrage depuis 1949. – L'important remaniement de l'ouvrage nous oblige à en représenter le plan modifié, en insistant plus particulièrement sur les aspects nouveaux. Le premier chapitre, notions fondamentales sur la radioactivité reste inchangé; le second, remanié, expose les éléments de base de la physique nucléaire; le troisième (ancien chapitre 5) donne l'exposé détaillé de la cinétique radioactive. Les chapitres 4, 5 et 6 reprennent les matières des anciens chapitres 7, 8 et 9, étude des interactions entre radiations ionisantes et matière, des différents types d'instruments de mesure de la radioactivité, et enfin de la statistique des phénomènes radioactifs, en les développant pour les mettre à jour. Le chapitre 7 est consacré aux applications chimiques des indicateurs et reprend l'essentiel de l'ancien chapitre 11. L'étude des processus de désintégration nucléaire et celle des modèles nucléaires (ancien chapitre 6) a été complètement réécrite et développée en deux chapitres distincts, 8 et 9 de la nouvelle édition; sans entrer dans le détail qui nécessiterait un lourd appareil mathématique, ce dernier chapitre présente avec beaucoup de soin les forces nucléaires, puis décrit plusieurs modèles de noyaux et termine en comparant ces modèles. Le chapitre suivant, consacré aux réactions nucléaires (ancien chapitre 3) est lui aussi entièrement recomposé, et largement développé; il constitue ainsi une suite logique du précédent, et conduit à la description des modèles optiques et du noyau composé. Le chapitre 11, source de particules nucléaires accélérées, est une mise à jour de la première partie de l'ancien chapitre 4. Le chapitre 12 techniques de chimie nucléaire, a rassemblé les contenus de la seconde partie de l'ancien chapitre 4 et de l'ancien chapitre 10, avec de nombreuses adjonctions. Le chapitre 13 est consacré à la présentation des phénomènes au cours desquels les processus nucléaires sont influencés par l'entourage chimique: effet Mössbauer, annihilation des positrons, corrélations angulaires lors des émissions radioactives successives, dépolarisation du méson μ ; il est nouveau et présente d'une manière claire et simple des phénomènes modernes que le chimiste ne devrait plus ignorer. Le chapitre 14, énergie nucléaire est peu changé (ancien chapitre 12). Avec un plan

un peu différent, le chapitre 15 (ancien chapitre 13) présente les applications de l'étude des phénomènes nucléaires à la géologie et à l'astrophysique. L'ouvrage se termine par un appendice de même importance que dans les éditions précédentes. – Les figures, les tableaux de valeur ont été soigneusement mis à jour, ce qui donne une nouvelle jeunesse à l'ouvrage. Une fois de plus, nous ne pouvons que le recommander à tous les chimistes désireux de se perfectionner dans les domaines de la chimie nucléaire et de la radiochimie.

P. Lerch

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 6. Herausgegeben von H. MIESSNER. XXIII + 1118 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 140,-. – Der neueste Band des heute schon in weitesten Fachkreisen bekannten Werkes umfaßt zur Hauptsache das Schrifttum der Jahre 1962/63, und zwar in zusammenfassender und größtenteils recht übersichtlicher Darstellung. Die Fülle dieses Schrifttums, es werden über 9000 Publikationen berücksichtigt, geben einen wohl einmaligen Überblick über den heutigen Stand und die allgemeinen Entwicklungstendenzen aller Fachrichtungen der Verfahrenstechnik. Neu wurde ein Beitrag über die «Grundvorgänge elektrochemischer Korrosion aktiver und passiver Metalle» sowie ein Bericht über das Gebiet des «Kristallisierens» aufgenommen. Um den bereits beachtlichen Umfang des Werkes nicht zu vergrößern, sind zwei Teilgebiete, nämlich die «Hochdrucktechnik» und das «Trocknen», ausgelassen worden und kommen im nächsten Band rückwirkend zur Behandlung. Die große Zahl von wirklichen Fachexperten als Mitarbeiter trägt maßgeblich dazu bei, daß die einzelnen Kapitel fast ausnahmslos nur wesentliche und neue Fortschritte beinhalten und damit jedem Leser, benütze er das Werk zur Überprüfung und Ergänzung seiner speziellen Fachkenntnisse oder zur Orientierung über ein ihm ferner liegendes Gebiet, von großem Nutzen sein werden.

A. Guyer jun.

Die komplexometrische Titration. Von G. SCHWARZENBACH und H. FLASCHKA. Die chemische Analyse, Band 45. 5., völlig neu verfaßte Auflage. XVI + 339 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1965. Gebunden DM 53,-. – In den Jahren 1940 bis 1945 wurde durch die grundlegenden Arbeiten von J. BJERRUM in Kopenhagen und G. SCHWARZENBACH in Zürich die Chemie der Koordinationsreaktionen erstmals auf eine exakte quantitative Basis gestellt. Insbesondere die Studien von SCHWARZENBACH und seinen Mitarbeitern über die in wäßriger Lösung von Aminopolycarbonsäuren und Metallsalzen vorliegenden Komplexbildungsgleichgewichte haben zu fruchtbaren Entwicklungen auf verschiedenen Disziplinen der technischen Chemie und in der Biochemie geführt. Als erste direkt nutzbare Anwendung dieser Studien ergab sich ein völlig neuer Zweig der analytischen Chemie: die komplexometrische Titration. Kurz charakterisiert handelt es sich um ein titrimetrisches Verfahren, bei dem das zu bestimmende zwei- oder mehrwertige Metallkation durch einen organischen, mehrzähligen Komplexbildner aus einem schwächeren Farbstoffkomplex verdrängt und in ein stabileres Chelat übergeführt wird. Grundzüge und mannigfaltige Anwendungen der Methode wurden in einer bereits 1955 erschienenen Auflage des Buches festgehalten. – In den vergangenen zehn Jahren aber hat sich nun der Anwendungsbereich der komplexometrischen Titration in ungeahnter Weise erweitert. Neue, zur Chelatisierung von Metall-Ionen befähigte organische Reagenzien wurden gefunden; selektive Bestimmungsverfahren sind ausgearbeitet worden. Der raschen Entwicklung ist in der vorliegenden 5. Auflage durch vollständige Überarbeitung des in den früheren Auflagen präsentierten Materials Rechnung getragen worden. Sie enthält sowohl die theoretischen Grundlagen als auch eine ausführliche Beschreibung der neu eingeführten Komplexbildner und Indikatoren und schließlich detaillierte Arbeitsvorschriften. Das reiche, 1437 Publikationen zählende Literaturverzeichnis enthält die wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete bis Ende 1963. Einer der wesentlichen Vorzüge des Buches besteht darin, daß es die analytische Arbeitsmethode nicht nur präzise beschreibt, sondern auf Grund bisher bekannter kinetischer und thermodynamischer Daten nach Möglichkeit auch verstehen läßt. Dem Analytiker wird dadurch ermöglicht, die Arbeitsvorschriften den jeweiligen individuellen Gegebenheiten des analytischen Problems anzupassen, was sich in der Praxis häufig als notwendig erweist. Die Monographie gehört unbedingt zum Standardlehrmittel jedes analytischen Laboratoriums.

S. Fallab

Cyclooctatetraen. Von G. SCHRÖDER. Monographien zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*, Nummer 73. VIII + 88 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 23,-. – Mehrere bedeutsame Ereignisse standen der vorliegenden sehr ansprechenden Monographie Pate: das hundertjährige Jubiläum der Badischen

Anilin- & Soda-Fabrik AG (BASF) in Ludwigshafen, hundert Jahre KEKULÉsche Benzolformel, rund fünfzig Jahre Cyclooctatetraen-Synthese durch WILLSTÄTTER, 25 Jahre COT-Synthese aus vier Molekülen Acetylen durch REPPE von der BASF und die kürzlich gelungene Synthese des von DOERING und ROTH postulierte Bullvalens durch den Autor dieses Buches, PD Dr. G. SCHRÖDER von der TH Karlsruhe. Fürwahr, es kumulierten sich hier Ereignisse, welche allein schon die von der BASF veranlaßte Herausgabe dieses Bandes rechtfertigen. Um wieviel mehr erst dessen Inhalt. Der Hauptteil beschäftigt sich mit den Synthesen des COT, dem Mechanismus der REPPE-Synthese bei der Tetramerisierung des Acetylen. Ein breiter Raum wurde den chemischen Eigenschaften des COT gewidmet. Man findet hier eine Fülle interessanter Reaktionen, welche jeden Synthetiker zu faszinieren vermögen. Dieser überraschungsreichen COT-Chemie wird die Krone durch die aufsehenerregende Bullvalen-Synthese aus COT aufgesetzt. Sie ist «frappierend einfach»: 100 g COT liefern in einer zweistufigen Synthese 10 bis 12 g Bullvalen, ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ mit fluktuierenden Bindungen. Es sind 1,2 Millionen strukturgleiche Valenzisomere möglich. Voraussetzung und Synthese sind ein Triumph der modernen organischen Chemie. Die Erkenntnisse aus den Eigenschaften des Bullvalens sind für die organische Chemie grundlegend. Das letzte Drittel des Bandes enthält ausgewählte Arbeitsvorschriften. Hiemit lassen sich eine ganze Reihe der in diesem Buche diskutierten Verbindungen der COT-Chemie realisieren, so z.B. COT selbst, Cycloocten, -dien, -trien, Cyclobuten, COT-dianion, Cyclooctatrienon, dimeres COT und nebst zahlreichen anderen Verbindungen schließlich das Bullvalen. Die kompakte Art der Darstellung, die übersichtlichen Formulierungen und die Klarheit der theoretischen Erläuterungen lassen das Werk für jeden Chemiker vom fortgeschrittenen Studenten bis zum alten Routinier leicht lesbar erscheinen. Es wird eine Zierde in der Privatbibliothek jedes Synthetikers sein.

H. Schaltegger

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 2. Von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. B. BIKALES. XIV + 871 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden, für Subskribenten £ 15.-, einzeln £ 18.15.-. – Knapp ein Jahr nach Erscheinen des ersten Bandes der großangelegten Enzyklopädie über Kunststoffe, Harze, Kautschuke und Fasern liegt nun der zweite Band dieses Werkes vor, der die Titel Aminharze bis Casein umfaßt. Weitere wichtige Kapitel sind der anionischen Polymerisation, den Antistatika und Antioxidantien, den Bitumina, den Bleichverfahren, der Block- und Pfropfpolymerisation, den Borverbindungen und der Anwendung von Kunststoffen im Bausektor gewidmet. Die Polymeren des Butadiens und Butylens werden ebenfalls ausführlich besprochen. Für die einzelnen Kapitel zeichnen wieder eine Reihe von Spezialisten verantwortlich, die den behandelten Stoff sowohl von seiner wissenschaftlichen wie technischen Seite her beleuchten. – Der vorliegende zweite Band des Werkes reiht sich würdig an den bereits besprochenen ersten Band an und dürfte in keiner größeren Kunststoffbibliothek fehlen. Druck und Ausstattung des ganzen Werkes sind ausgezeichnet.

H. Hopff

Die Hefen. Handbuch, herausgegeben von F. REIFF, R. KAUTZMANN, H. LÜERS und M. LINDEMANN unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute. Band I: *Die Hefen in der Wissenschaft*, 1024 Seiten, DM 168.-. Band II: *Technologie der Hefen*, 983 Seiten, DM 175.-. Verlag Carl, Nürnberg 1960/1962. – Die Bedeutung der Hefen folgt aus ihrer vielseitigen Verwendung in Technik, Ernährung und Wissenschaft. Es sind deshalb Fachkräfte, die auf den verschiedensten Gebieten tätig sind, an einer zusammenfassenden Darstellung der in vielen Zeitschriften verstreuten Kenntnisse über die Hefen interessiert. Das vorliegende Handbuch wird nicht zuletzt dank der Mitwirkung zahlreicher Kenner der Spezialgebiete sowohl dem Informationsbedürfnis der Praxis als auch den Fragestellungen der Forschung gerecht. – Im 1. Band werden die wissenschaftlichen Probleme der Hefen, nämlich die Biologie der hefeartigen Pilze, ihre physiologischen Eigenschaften, ihr Stoffwechsel, ihre chemische Zusammensetzung und ihre Bedeutung für Ernährung und Therapie dargestellt. – Der 2. Band vermittelt ein Bild über die Technologie und Anwendung der Hefen. Eine Besprechung der Rohstoffe der Gärungsgewerbe und deren Verarbeitung bildet das erste Kapitel (Getreide, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Melassen, Molke, Schlempen und Holz). Es folgt eine Darstellung der Verfahren, die der Vergärung der verschiedenen Rohstoffe dienen. Folgerichtig schließt sich daran ein Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten der Hefen an (Backhefe und Bäckerei, Enzymwirkung der Hefen, Hefen in Nahrungs- und Futtermitteln, medizinische Hefepreparate und Hefen für bakteriologische Nährböden). – Der Gehalt der Hefen an Substanzen, die chemisch und

physiologisch bemerkenswert sind, hat die Hefen zu wichtigen Rohstoffen für die Gewinnung solcher Substanzen gemacht. Dem Verlag und den Herausgebern ist es gelungen, die Individualität der Spezialistenbeiträge zu wahren und dennoch ein straffes Gesamtwerk zu schaffen. Das Bemühen um eine klare Nomenklatur und kritische Sichtung der sich oft widersprechenden Literaturangaben fallen besonders angenehm auf. Es wundert deshalb auch nicht, daß das Handbuch seit seinem Erscheinen gute Aufnahme gefunden hat bei Biologen, Chemikern, Technologen, Mikrobiologen, Ernährungsphysiologen und Medizinern. Noch an manchem Standort kann es sich aber als Ratgeber und zur Vertiefung der Kenntnisse über die Hefen nützlich machen.

E. Flückiger

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials*. Vol. II A. Herausgegeben von G. T. RADO und H. SUHL. XVI + 443 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 15.00.
- Notions pratiques de génie chimique*. Von P. BACHMANN. 330 Seiten. Verlag Georg, Genf 1965. Broschiert Fr. 36.-.
- Metall-Lacke*. Von W. A. RIESE. Lacktechnische Schriften, Band 5. 543 Seiten. Verlag Colomb, Stuttgart 1965. Gebunden DM 78.-.
- Handbuch der Lebensmittelchemie*. Band 1: *Die Bestandteile der Lebensmittel*. Von J. SCHORMÜLLER. XXVIII + 1288 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 298,- (Subskriptionspreis DM 238,40).
- Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*. Von P. W. MORGAN. XVIII + 561 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 190 s.
- Logarithmische Rechentafeln*. Von F. W. KÜSTER, A. THIEL und K. FISCHBECK. 94. bis 99., verbesserte Auflage. XVI + 302 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. Gebunden DM 16,80.
- Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Von M. WUTZ. XII + 439 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1965. Gebunden DM 29,50.
- Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie*. Kinetik und Mechanismen. Von A. V. WILLI. IX + 176 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1965. Kartiert DM 16,80.
- Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour Liquid Equilibrium*. Von W. MALESINSKI. X + 222 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 60 s.
- Double Layer and Electrode Kinetics*. Von P. DELAHAY. XII + 321 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 110 s.
- Sulfonation and Related Reactions*. Von E. E. GILBERT. Interscience Monographs on Chemistry. X + 529 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 126 s.
- Handbook of Compositions at Thermodynamics Equilibrium*. Von C. R. NODDINGS und G. M. MULLEN. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 113 s.
- Basic Quantum Chemistry*. Von L. F. PHILLIPS. XII + 178 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 42 s.
- Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer)*, Vol. 6. Second Edition. XIV + 932 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 338 s. (Subskriptionspreis 260 s.).
- Radiochemistry of Rhodium*. Von J. C. ARMSTRONG jr. VI + 75 Seiten. Nuclear Science Series. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1965. Broschiert \$ 1.00.
- Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*. Part I. Von M. ROSENBLUM. The Chemistry of Organometallic Compounds, a series of Monographs. XVI + 241 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 95 s.
- The Chemistry of the Vitamins*. Von S. F. DYKE. The Chemistry of Natural Products, Vol. 6. 363 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 67 s.
- Katalytische Hydrierungen im Organisch-chemischen Laboratorium*. Von F. ZYMAŁKOWSKI. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, neue Folge Nr. 61. VIII + 360 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1965. Gebunden DM 86.-.
- Analitics. Chemistry and Pharmacology*. Von G. DE STEVENS. Medicinal Chemistry, a series of Monographs, Vol. 5. XIV + 475 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 17.00.

- Humidity and Moisture. Measurement and Control in Science and Industry.* Herausgegeben von A. WEXLER. Principles and Methods of Measuring Moisture in Liquid and Solids. Herausgeber: P.N. WINN. XIV + 333 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1965. Gebunden \$ 20.00.
- The Amino Sugars. The Chemistry and Biology of Compounds Containing Amino Sugars. Vol. IIA: Distribution and Biological Role.* Herausgegeben von E.A. BALAZS und R.W. JEANLOZ. XXVI + 591 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 22.00.
- Kunststoff-Handbuch, Band III: Abgewandelte Naturstoffe.* Herausgegeben von R. VIEWEG und E. BECKER. XV + 470 Seiten. Verlag Hanser, München 1965. Gebunden DM 98,- (Subskriptionspreis DM 79,-).

- Dictionary of π -Electron Calculations.* Von C.A. COULSON und A. STREITWIESER. XXX + 358 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/Paris/New York/Frankfurt 1965. Gebunden £ 5.
- Concise Notes in Inorganic Chemistry.* Von R.S. LOWRIE. The Commonwealth and International Library. VIII + 150 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 12 s. 6 d.
- Fundamentals of Carbanion Chemistry.* Von D.J. CRAM. Organic Chemistry. A Series of Monographs, Vol. 4. VIII + 289 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 9.50.
- Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 4.* Von A.R. KATRITZKI. XIV + 462 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden 120 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Revon A* und *Revon L*, Originalprodukte der CIBA, gewährleisten in der Papierindustrie einen störungsfreien Produktionsablauf. Die beiden neuartigen, kationaktiven Produkte verhindern die Ablagerung von Harzteilen in den verschiedenen Maschinen oder den Rohrleitungen der Papierherstellung und das Haften von Fasern an den Wandungen von Stoffkreislaufsystemen.

Revon A ist pulverförmig, während Revon L die flüssige Handelsform eines chemisch ähnlichen Produktes darstellt.

® *Viranit R*, ein Originalprodukt der CIBA, ermöglicht die Herstellung hochwertiger Papiere, auch bei neutralem oder schwach alkalischem pH. Seine vielseitige Anwendbarkeit ermöglicht einen Einsatz zur Verbesserung der Papierleimung, Fixierung von Säure- und Pigmentfarbstoffen, Erhöhung der Retention von Füll- und Feinstoffen, Erzielung klarer Abwässer, Verminderung der farbigen Zweiseitigkeit.

® *Viranit FC* ist ein Konditionier- und Reinigungsmittel für Papiermaschinenfilze. Es verhindert die Ablagerung von Papierfasern, Harzteilen und Füllstoffen, verbessert das Entwässerungsvermögen und erlaubt eine rasche Benetzung neuer Filze. Naßfilze erfahren eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer.

Viranit FC ist biologisch leicht abbaubar, hat keinen nachteiligen Einfluß auf das Papier und reichert sich auf dem Filz nicht an.

Brillantalarinwalkblau RVLN*

Als Ergänzung ihres Walkfarbstoffsortiments brachte die SANDOZ AG, Basel, einen neuen Anthrachinonfarbstoff, Brillantalarinwalkblau RVLN*, für Färbung und Druck auf Wolle, Seide und Polyamidfasern auf den Markt. Brillantalarinwalkblau RVLN* hat eine lebhafte, leicht rotstichige Nuance, die am künstlichen Licht nur wenig verändert wird. Der Farbstoff ist nicht kalkempfindlich, egalisiert gut und besitzt, auf Polyamidfasern angewandt, eine hohe Sättigungsgrenze. Die Färbungen sind sehr gut licht- und naßecht.

Brillantalarinwalkblau RVLN* ist für das kontinuierliche Färben von Wolle und Polyamidnadelteppichen sowie zum Bedrucken von Wolle, Seide und Polyamidfasern geeignet. Es wird nach der ® Liovatin-S/Benzylalkohol-Formel gedruckt und zeigt auf allen drei Fasern ein kräftiges Aufbauvermögen.

® Sandothrengrau F-NB

Sandothrengrau F-NB, ein neuer Küpenfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, zählt zu der Gruppe der Warmfärber. Er zeichnet sich durch seine neutrale Graunance, sein gutes Egalisiervermögen sowie seine Hypochlorit- und Chloritbeständigkeit aus. Sandothrengrau F-NB deckt tote Baumwolle und gleicht streifig färbende Viscose gut aus.

Der neue Farbstoff eignet sich zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern in allen Verarbeitungsstadien. Er ist als «extra fein Pulver granuliert für Färbung» sowie als «ultradispers Granulat» lieferbar. In der letztgenannten Form kann Sandothren-

grau F-NB auch für die Continuefärberei und das Zweiphasendruckverfahren verwendet werden.

Färbungen und Drucke mit dem neuen Produkt können mit dem Felisol-Etikett für Wasch- und Innendekorationsartikel ausgezeichnet werden.

H. W. Tschäppler AG, Zürich

Das «servo/riter II»-System der Firma Texas Instruments ist ein äußerst flexibles Mehrkanal-Registriersystem mit einem selbstabgleichenden Kompensationsschreiber als Grundmodell, welches sich mit den verschiedensten Kombinationen von Kanalzahl, Schreibbreite, Empfindlichkeit, Einstellgeschwindigkeit, Nullpunktslage, Papiergeschwindigkeit usw. ausrüsten läßt.

Technische Daten:

Kanalzahl: a) Tischmodell: 1 bis 2 Kanäle, nebeneinander oder überlappend. b) Einbaumodell: 1 bis 6 Kanäle, von denen sich maximal vier überlappen dürfen.

Schreibbreite: wahlweise 4½", 6" oder 9¼".

Schreibsystem: kontinuierlich, mit Tinte in den Farben Rot, Grün, Blau und Schwarz.

Papiervorschub: a) Tischmodell: wahlweise 1¼ cm/h bis 300 cm/min mit 12 verschiedenen mechanischen Wechselgetrieben oder Wechselladern. b) Einbaumodell: wahlweise 0,625 cm/h bis 300 cm/min mit 36 verschiedenen elektrischen Wechselgetrieben oder Wechselladern.

Eingangsempfindlichkeit: 1 mV bis 100 mV für Vollausschlag, 5- oder 11stufiger Abschwächer auf Wunsch.

Meßgenauigkeit: 0,25% des Vollausschlages.

Einstellunsicherheit: besser als 0,1% des Vollausschlages.

Linearität: besser als 0,1% des Vollausschlages.

Einstellzeit: 0,4, 1, 2,5, 10 oder 24 Sekunden über die volle Schreibbreite.

Nullpunkt: fest oder über die ganze Schreibbreite kontinuierlich regelbar.

Nullpunktsunterdrückung: wahlweise bis zum sechsfachen Vollausschlag.

Störverhältnis: minimal 60 db.

Quellenwiderstand: maximal 25 kOhm.

Markengeber auf Wunsch, maximal zwei pro Gerät, fernsteuerbar. Regelkontakte auf Wunsch, maximal zwei pro Kanal, die sich mit einer Genauigkeit von 0,5% auf jeden Punkt der Skala einstellen lassen.

Regelpotentiometer auf Wunsch, aber nur beim Einbaumodell. Standardwerte: 100 Ohm, 1 k, 5 k und 10 kOhm, andere Werte auf Wunsch.

Federabheber auf Wunsch, fernsteuerbar.

Innenbeleuchtung auf Wunsch.

Spezielle Verstärker für Thermoelemente (von -150°C bis +1600°C) sowie «Disc»-Integratoren sind erhältlich.

Neben dem Servo II stellt die Firma Texas Instruments auch Galvanometerschreiber mit und ohne auswechselbaren Vorverstärker für höhere Schreibgeschwindigkeiten her (bis maximal 120 Hz innerhalb 3 db).

® Registrierte Marke.

* Patentrechtlich geschützt.

Sicherheit in der chemischen Industrie

Dieses immer aktuell bleibende Thema wurde an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 6. Februar 1965 in Basel in sieben Vorträgen behandelt. Fünf dieser Vorträge kommen im Oktober- und im November-Heft zum Abdruck.

Die Bedeutung der Sicherheit in ethischer und ökonomischer Sicht*

Von MAX F. AEBI

Sandoz AG, Basel

Sehr geehrte Damen und Herren,

Es ist für mich eine große Freude und Ehre, als Nicht-chemiker in Ihrem Kreise erscheinen und Ihre Wintertagung über «Die Sicherheit in der chemischen Industrie» durch ein kurzes Einführungsreferat einleiten zu dürfen. Seit Jahren beschäftige ich mich als Ingenieur neben den übrigen Berufsaufgaben mit den Problemen der Unfallverhütung in der chemischen Industrie, und ich habe daher sehr gerne Ihrer Einladung zur Teilnahme an dieser interessanten Tagung Folge geleistet.

Es war eine sehr glückliche Idee Ihres Vorstandes, für die diesjährige Tagung dieses wichtige und dankbare Thema zu wählen. Dankbar deshalb, weil die Erfahrung ja zeigt, wie sich die andauernden Bemühungen zur Erhöhung der Sicherheit in den Betrieben lohnen, indem die Zahl der Unfälle mit all dem damit verbundenen persönlichen Leid und materiellen Verlust reduziert werden kann. Jeder von Ihnen weiß auch, daß es dabei nicht damit getan ist, Weisungen und Richtlinien zu erlassen. Es ist vielmehr notwendig, jedem im Betriebe die Augen für die Probleme der Unfallverhütung zu öffnen, damit er seinen Beitrag zur Erhöhung der Sicherheit für sich und seine Mitmenschen im Betriebe leisten kann. Dies gilt ebenso sehr für den Konstrukteur, der Anlagen entwirft, wie für den Monteur, der sie aufbaut, oder den Betriebsmann. Sie alle können an ihrer Stelle zur Betriebssicherheit beitragen.

Wenn wir von der Sicherheit in der chemischen Industrie sprechen, denken wir in erster Linie an die Gefahren, die durch den Umgang mit chemischen Stoffen in fester, flüssiger oder gasförmiger Form bestehen, oder durch Druck, Temperatur und anderes mehr. Der größte Teil der Unfälle, auch in der chemischen Industrie, ist in-

dessen nicht auf den Umgang mit Chemikalien oder die entsprechenden Apparaturen zurückzuführen, sondern auf ganz allgemeine menschliche Betätigungen und auf die Handhabung von mechanischen Geräten, wie sie auch in anderen Industrien gebraucht werden. Unsere Bemühungen, die Sicherheit in der chemischen Industrie zu erhöhen, müssen sich daher über das ganze weite Gebiet der Betriebssicherheit in der Industrie ganz allgemein erstrecken. Zusätzlich zu diesen allgemeinen Unfallrisiken sind allerdings die spezifischen Gefahren in der chemischen Industrie zu berücksichtigen, die – wenn sie auch nicht häufig zu einem Unfall führen – beim Eintreffen doch sehr schwerwiegende Folgen haben können.

Außer den sehr umfangreichen Aufgaben der Unfallverhütung muß in der chemischen Industrie zusätzlich noch der große Problembereich der Berufskrankheiten berücksichtigt werden. Wie Sie also sehen können, ist der Bereich der Sicherheitsprobleme oder umgekehrt der Gefahren in der chemischen Industrie sehr weit gespannt. Es sind Probleme, die den Chemiker und den Ingenieur gleichermaßen beschäftigen, so daß überall in der chemischen Industrie diese beiden Berufsgattungen in Fragen der Betriebssicherheit eng zusammenarbeiten müssen.

Während zur Zeit des Zunftwesens der Meister sich für das körperliche Wohlergehen seiner Gesellen verantwortlich fühlte, ging später im Verlaufe der industriellen Revolution diese Einstellung teilweise verloren. Aus dem kleinen, fast familiären Gewerbebetrieb entstand der größere, unpersönliche Fabrikbetrieb mit all seinen mechanischen Einrichtungen, in dem der Mensch in erster Linie als billige Arbeitskraft betrachtet wurde. Wohl gab es auch damals fortschrittlich gesinnte Arbeitgeber, die nicht nur der Arbeitsleistung, sondern auch dem Wohlergehen ihrer Belegschaft ihre Aufmerksamkeit

* Einleitendes Referat am Symposium über Sicherheit in der chemischen Industrie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband am 6. Februar 1965 in Basel.

schenkten, doch waren in dieser Beziehung sehr große Unterschiede vorhanden. Dementsprechend gingen auch die Auffassungen über den Umfang der Maßnahmen zum Schutze der Belegschaft sehr weit auseinander, was schon im letzten Jahrhundert zur Schaffung des Fabrikgesetzes führte, das in der Folge mehrmals revidiert und ergänzt wurde. Weitere zahllose Verordnungen, Vorschriften usw. sorgen heute für die Sicherheit des Personals in den Betrieben. Alle diese Vorschriften können indessen nur den Rahmen für die notwendigen Maßnahmen geben, da sie nicht auf die besonderen Verhältnisse des Einzelfalles zugeschnitten werden können. Es ist vielmehr ein ausdrücklicher Wille zur Erhöhung der Betriebssicherheit notwendig, der zusammen mit der entsprechenden Sachkenntnis die zweckmäßigen Anordnungen trifft. Aus diesem Grunde genügt es nicht, lediglich nach den herrschenden Vorschriften zu handeln und im übrigen die Sicherheitsprobleme nicht selbst zu überdenken.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich nun das soziale Empfinden der Arbeitgeber stark gewandelt und entwickelt. Die gemeinsame Arbeit aller Beschäftigten zur Erzielung eines wirtschaftlichen Erfolges vollzieht sich in modern geleiteten Unternehmungen im Sinne einer guten und echten Zusammenarbeit zwischen der Leitung des Unternehmens und der ganzen Belegschaft. Die Verantwortung für das Geschehen im Betrieb trägt dabei der Unternehmer. Er ist es, der sich nicht nur für die Geschäftstätigkeit, sondern auch für das Betriebsklima und die Arbeitsbedingungen verantwortlich fühlt. Aus dieser Einstellung heraus resultiert auch die moralische und ethische Verpflichtung des Arbeitgebers, als des stärkeren Teils für das Wohl und die Sicherheit der Mitarbeiter im Betrieb zu sorgen. Diese Verpflichtung steht gegenüber allen Gesetzen und Vorschriften im Vordergrund. Wie man vom leitenden Personal jedes Betriebes erwartet, daß es für die Arbeitsleistung der anvertrauten Belegschaft verantwortlich ist, so erwartet man auch von ihm, daß es sich um das persönliche Wohl der Mitarbeiter kümmert.

Es ist somit die vornehme Pflicht des verantwortlichen Arbeitgebers und seiner leitenden Mitarbeiter, die Anordnungen hinsichtlich Einrichtungen und Betriebsführung dauernd im Hinblick auf die Sicherheit der anvertrauten Personen zu überprüfen. Selbstverständlich tun sie dies im Rahmen der gesetzlichen Vorschriften. Sie prüfen dann aber, ob im bestimmten Fall weitergehende Anordnungen nötig sind oder ob die behördlichen Bestimmungen Nachteile aufweisen und andere Maßnahmen rechtfertigen. Die sittliche Verpflichtung, für das Wohl der anvertrauten Belegschaft zu sorgen, kommt somit vor der einfachen Erfüllung von Vorschriften. Wer seine Aufgabe dieser Art auffaßt, wird auch bei den Behörden Gehör finden für den Fall, daß er eine Sicherheitsmaßnahme etwas anders auszuführen gedenkt, als sie im Reglement vorgeschrieben ist. Entziehen sich indessen die Unternehmer dieser moralischen Verpflichtung, aus freien Stücken für die Si-

cherheit der ihnen anvertrauten Belegschaft zu sorgen, indem sie jeweils nur gerade diejenigen Maßnahmen ausführen, die verlangt werden, so besteht die sehr große Gefahr, daß die zuständigen behördlichen Stellen gezwungen sein werden, anstelle von Richtlinien und Empfehlungen viel weiter ins Detail gehende Vorschriften zu erlassen. Diese können dann im Einzelfall für den Arbeitsablauf sehr schwerwiegende Nachteile haben. Ganz abgesehen von der ethischen Seite liegt es somit im eigenen Interesse des Arbeitsgebers, unvoreingenommen für die Betriebssicherheit zu sorgen.

Welcher Art sind nun, ganz allgemein gesehen, die vorzukehrenden Sicherheitsmaßnahmen? In erster Linie sind die Betriebseinrichtungen an sich betriebssicher zu gestalten, und das Personal muß in der Ausführung seiner Arbeit geschult sein. Die Erfüllung dieser beiden Forderungen ist eine selbstverständliche Aufgabe der Unternehmensführung, die kaum zu Diskussionen Anlaß gibt. Die Statistik zeigt denn auch eindeutig, daß nur ein kleiner Prozentsatz der Unfälle auf Mängel an den Betriebseinrichtungen allein oder auf unvorhersehbare Betriebsverläufe zurückzuführen sind. In weitaus den meisten Fällen überwiegen die menschlichen Faktoren beim Unfallgeschehen. Unter diesen spielen interessanterweise körperliche Mängel und Schwächen eine relativ geringe Rolle. Psychologische und soziale Faktoren stellen vielmehr die fast ausschließlich wirksame Quelle bei der Entstehung von Unfällen dar, die nicht durch technische Faktoren bedingt sind. Man spricht dann von «menschlichem Versagen» und kommt leicht zu der irrigen Annahme, daß alle diese Unfälle durch einen «mangelnden» Willen der Beteiligten ausgelöst seien und daher durch entsprechende Appelle vermieden werden können. Eingehende Untersuchungen haben indessen gezeigt, daß meistens das menschliche Fehlverhalten, auch dasjenige, das zu einem Unfall führt, auf eine Störung der bewußten und besonders unbewußten seelischen Abläufe zurückgeführt werden kann. Deshalb können Störungen des menschlichen Gleichgewichts, die von einem völlig privaten Bereich ausgehen, ihre Auswirkungen auch auf das Arbeitsverhalten haben. Wer sich mit den Problemen der Vermeidung von Unfällen auseinandersetzt und sich für die Sicherheit der ihm anvertrauten Belegschaft verantwortlich fühlt, muß wissen, daß die durch menschliches Versagen bedingten Unfälle weder durch den Appell an den guten Willen noch auch durch einen Anruf der Vernunft wesentlich beeinflusst werden können. Es ist vielmehr nötig, das Vorkommen von Fehlhandlungen in Rechnung zu stellen und durch entsprechende Arbeitsplatzgestaltung, im weitesten Sinne des Wortes verstanden, dafür zu sorgen, daß sie nicht zu einem Unfall führen können. Je stärker sich der Mensch bewußt auf seine Arbeit konzentrieren muß, um so eher können in Nebenbereichen unbewußte Fehlhandlungen vorkommen.

Nach dieser ganz allgemeinen Formulierung der vorzuziehenden Sicherheitsmaßnahmen, nämlich

- betriebssichere Einrichtungen
- Schulung der Belegschaft
- Reduktion der Auswirkungen von Fehlhandlungen

muß auf zwei Punkte hingewiesen werden, die den Sicherheitsmaßnahmen Grenzen setzen:

Erstens wird es nie möglich sein, mit wirtschaftlichen Mitteln und ohne die Arbeitstätigkeit an sich stillzulegen alle Unfallgefahren auszumerzen. Wie überall im Leben bleiben auch im Industriebetrieb Unfallgefahren bestehen, die zusammen mit menschlichen Fehlhandlungen zu Unfällen führen können. Menschen, die sich ausschließlich mit den Problemen der Unfallverhütung beschäftigen, laufen Gefahr, diese Tatsache zu übersehen. Es ist eben notwendig, in jedem Einzelfall die angemessene Mitte zwischen Arbeitsmöglichkeit und Unfallschutz zu suchen.

Zweitens wird der Arbeitnehmer, der weiß, daß sein Arbeitgeber für seine Sicherheit sorgt, leicht verleitet, sich nicht mehr selbst aktiv um sein Wohl und seine Sicherheit zu kümmern. Er gewöhnt sich daran, daß ihm Betriebsanlagen anvertraut werden, die weitgehend *fool-proof* sind, und diese Erkenntnis reduziert sein eigenes Gefühl für Verantwortung. Derjenige aber, der sich der Gefahren seiner Umgebung bewußt ist, wird eine entsprechende Aufmerksamkeit und auch eine unbewußte Verhaltensweise wachhalten, die demjenigen allmählich abhanden kommen, der sich dauernd in gesicherten Bahnen bewegt. Die Nachteile dieses mangelnden bewußten und unbewußten Sicherheitsverhaltens zeigen sich dann plötzlich, wenn solche Leute in andern Lebensbezirken die volle Verantwortung für ihr Handeln auf sich nehmen müssen. Ich denke dabei an die Führung von Motorfahrzeugen.

Bei aller Bejahung der Bestrebungen zur Erhöhung der Sicherheit in den Betrieben mußte auf diese beiden Punkte hingewiesen werden.

Neben all den Schmerzen, Kummer und Leid, die ein Unfall zur Folge hat, darf aber auch die wirtschaftliche Seite nicht außer acht gelassen werden. Dank den heutigen Versicherungsleistungen ist diese Seite indessen für den Verunfallten nicht mehr von gleicher Bedeutung wie noch vor wenigen Jahren. Daß diese Sicherstellung des Einkommens bei Unfällen einen negativen Einfluß auf den Gesundungswillen des Betroffenen haben kann, sei nur nebenbei erwähnt. Jeder Mensch hat aber im Betrieb seinen Arbeitsplatz, an dem er eine bestimmte Aufgabe erfüllt. Jeder Ausfall infolge Unfalls hat daher eine Leistungsverminderung zur Folge, sofern nicht – was in den seltensten Fällen zutreffen wird – Reservepersonal zur Verfügung steht, das dann nicht anderswo fehlt. Dadurch entsteht im Betrieb ein mehr oder weniger großer Produktionsausfall. Noch größer kann der materielle Verlust werden, wenn parallel zum Unfall eine Beschädigung der Betriebsanlagen auftritt. Wenn auch das persönliche Wohl der Belegschaft im Vordergrund steht, muß doch auf diese ökonomische Seite des Unfallgeschehens hingewiesen werden. Neben der moralischen Verpflichtung gegenüber der anvertrauten Belegschaft wird daher der Unternehmer auch im eigenen wirtschaftlichen Interesse für die Sicherheit in seinem Betriebe sorgen.

Nach dieser allgemeinen einleitenden Übersicht über die Bedeutung der Sicherheit im Industriebetrieb werden Sie nun von berufener Seite verschiedene eingehende Vorträge über Unfallverhütung und Betriebssicherheit zu hören bekommen. Ich zweifle nicht daran, daß Sie daraus wertvolle Hinweise für Ihre Tätigkeit erhalten werden, und ich wünsche der Tagung einen vollen Erfolg.

Sicherheit in der chemisch-pharmazeutischen Industrie*

Von E. SCHNEITER

Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

1. Allgemeines und Organisation

Wenn sich ein soeben promovierter Chemiker entschließt, in einem Industrieunternehmen mitzuwirken, ahnt er oft nicht, was für eine große Verantwortung er nun übernehmen wird. Während seines Studiums hatte er weitgehend nur auf sich selbst aufpassen müssen. Führten Fehlüberlegungen oder falsche Hantierungen wegen der geringen Größe der Ansätze zu glücklicherweise meist glimpflich verlaufenden kleineren Unfällen,

so traf ihn dies direkt, und er hatte darüber kaum jemandem Rechenschaft abzulegen.

Weitgehend anders sieht dagegen seine neue Situation in der Industrie aus. Da steht der Akademiker als verantwortlicher Vorgesetzter entweder einem kleineren Team von Laboranten im Forschungs- bzw. Kontrolllabor vor, oder er leitet eine größere Mitarbeitergruppe eines Fabrikationsbetriebes, in den ununterbrochen Handwerker und Handlanger aus Werkstätten, Energiebetrieben und Magazinen sowie Techniker und Ingenieure und endlich Nachtmeister, Kontrolleure vom nächtlichen Chemiedienst und Securitaswächter ein- und ausdiffundieren. Dazu wirkt gravierend, daß die Ansätze vom

* Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1965. Teilweise vortragen am Symposium über Sicherheit in der chemischen Industrie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband am 6. Februar 1965 in Basel.

Forschungs- zum Kilolabor über den Pilotplant bis zum Herstellungsbetrieb stets größer werden, wodurch auch von der quantitativen Seite her zunehmende potentielle Gefahrenkräfte auftreten.

Seinen Mitarbeitern gegenüber fühlt sich der Chemiker verpflichtet, stets alles in seiner Macht Liegende zu unternehmen, um sie während der ganzen Arbeitszeit vor körperlichen Schäden zu bewahren. Dies Bewahren vor Unheil soll in erster Linie den Arbeitnehmer schützen. Aber auch der Unternehmer profitiert davon, verringern sich doch mit abnehmender Zahl der Unfälle und Schadenereignisse die ausfallende Arbeitszeit und die Produktionsunterbrüche. Eine unfallbedingte Erhöhung der Einstandspreise wird vermieden, was die Konkurrenzfähigkeit des Unternehmens begünstigt.

Noch vor einem Menschenalter waren viele Sicherheitsanforderungen ungenügend. Manches, was damals toleriert wurde, wäre heute völlig untragbar. So verlangt man jetzt vordringlich eine stetige und intensive Mitberücksichtigung der Sicherheit beim Planen und Einrichten von Bauten, internen Verkehrswegen und Fabrikationsanlagen sowie beim Betreiben von physikalischen und chemischen Arbeitsabläufen.

Daß wir noch lange nicht am Ende aller Bemühungen angelangt sind, geht sehr eindringlich aus dem Vorwort von Professor W. DAENZER, dem Direktor des Betriebswissenschaftlichen Institutes der ETH, im *Unfallverhütungskalender 1965* hervor²³, wonach «1963 unserer Wirtschaft allein durch die bei der SUVA versicherten Betriebs- und Nichtbetriebsunfälle Produktionsverluste entstanden, die der Jahresleistung eines Großbetriebes mit gegen zwanzigtausend Arbeitern entsprechen. Die Gesamtheit der Versicherungssummen erreichte 1963 500 Millionen Franken. Dabei ist zu bedenken, daß Schmerzen, menschliches Leid und Sorgen wohl kaum durch Geld abgegolten werden können.»

Noch ist es schwierig, aus statistischen Unfallangaben verschiedener Länder Vergleiche zu ziehen, solange nicht alle dieselben Berechnungsgrundlagen, z.B. bezüglich Unfallhäufigkeit, kombiniert mit Unfallschwere, benützen. Einigermassen vergleichbare Werte bietet die Zahl der Unfälle pro 10⁶ Arbeitsstunden, wenn gleichzeitig auch der Arbeitszeitverlust mitgeteilt wird. Während die erste Zahl alle Unfälle gleichartig erfaßt, erhöht sich die zweite im allgemeinen um so stärker, je mehr schwere Unfälle auftreten, da diese meist einen längeren Arbeitsausfall bewirken. Die statistischen Zahlen verändern sich ferner erheblich, je nachdem, ob die Kader ausgeschlossen oder mit eingerechnet werden, da Vorarbeiter und Meister im allgemeinen routinierter sind und sich zudem geringeren Gefahren aussetzen, und das noch weniger oft. Zu beachten ist ferner, daß sich der prozentuale Anteil an Kader in den letzten Jahren stark erhöht hat. Ein Faktor, der ebenfalls nicht in Unfallzusammenstellungen berücksichtigt wird, betrifft die Anzahl der Apparate, die ein Mann zu bedienen hat. So betreute ein Arbeiter um 1940 meist nur einen bis zwei

Apparate, während derselbe 1965, dank der fortgeschrittenen Steuer- und Regeltechnik, öfters bis zu zehn Apparate betreibt.

Im allgemeinen nimmt die Zahl der Unfälle pro 10⁶ Arbeitsstunden in den chemischen Werken infolge der vielen Sicherheitsbemühungen stetig ab, und, was besonders erfreulich ist, die Arbeitszeitverluste sind beträchtlich geringer geworden. Dies will bedeuten, daß die Unfälle für den einzelnen weniger gravierend geworden sind. Interessanterweise hat sich das Verhältnis der Nichtbetriebs- zu den Betriebsunfällen in den letzten Jahren umgekehrt, so daß die Arbeitszeitverluste in einigen Werken für 1963 z.B. folgendermaßen lauten:

47% durch Betriebsunfälle,
53% durch Nichtbetriebsunfälle.

An letzteren sind vor allem Verkehr, Sport, Hobby und Do-it-yourself-Reparaturen in der Privatsphäre beteiligt.

In Westdeutschland haben nach dem *Technischen Jahresbericht 1963*²² die Arbeitsunfälle um 3,5% auf 99,57/1000 Arbeiter, die Berufskrankheiten um 4,1% auf 1,89/1000 Arbeiter gegenüber 1962 abgenommen, dagegen die Wegeunfälle um 6,7% auf 17,12/1000 Arbeiter zugenommen. Die erstmals entschädigten Unfälle nahmen pro 1000 Arbeiter im Mittel der Jahre 1948 bis 1950 zum Mittel der Jahre 1961 bis 1963 um rund 40% ab. Darnach erlitten 1963 nur noch 24 Personen von 1000 Arbeitnehmern den ersten Unfall.

Ein Unternehmen der chemischen Industrie wies 1963 folgende betriebliche Unfallverteilungszahlen auf:

- 59,8% aller Unfälle in nichtchemischen Arbeitsstätten, z.B. in Werkstätten, Energiebetrieben und bei Bauarbeiten.
- 40,2% aller Unfälle in Fabrikationsbetrieben, Laboratorien und Magazinen. Davon
 - 15,6% Quetschungen,
 - 14,5% Hautausschläge,
 - 5,9% Verätzungen,
 - 1,9% Fremdkörper in das Auge,
 - 1,5% mechanische Verletzungen durch Glas,
 - 0,8% Verbrennungen durch heiße Körper, jedoch keine durch Chemikalien.

Bis zum Endziel: *Keine Unfälle mehr*, liegt noch ein weiter Weg vor uns, der von allen viel Einsatz und unablässiges Bemühen verlangt. Insbesondere werden die Verantwortlichen ununterbrochen gegen Gleichgültigkeit, Betriebsblindheit und unüberlegte Handlungsweise, sowohl der Handlanger und Handwerker als auch der Kader aller Stufen, kämpfen müssen.

Nach jedem Schadenereignis erscheinen, meist schon während der Abwehraktion von Feuerwehr und der Rettungsaktion der Sanität, Polizeibeamte und der Staatsanwalt, die sich keineswegs scheuen, wenn nötig auch höhere Vorgesetzte nach möglichen führungstech-

nischen Fehlhandlungen oder nach materiellen Ursachen auszufragen.

Dem Kader erklärt man daher periodisch mit aller Deutlichkeit, daß es an der Verantwortung bezüglich Sicherheit in seinem Arbeitskreis mitzutragen hat. Ein solches Wissen wirkt sich im prophylaktischen Sinne sehr vorteilhaft aus, veranlaßt es doch manchen Vorarbeiter und Betriebsmeister zum energischen Einsatz für die Eliminierung von Gefahren. Der Akademiker darf jedoch die ihm unterbreiteten Sicherheitsvorschläge keinesfalls zu bagatellisieren versuchen oder sie gar aus Zeitmangel nicht behandeln. Ein solches Vorgehen würde nur bewirken, daß seine Mitarbeiter sehr rasch resignieren und daß in seinem Betrieb bald mehr Unfälle auftreten als in anderen.

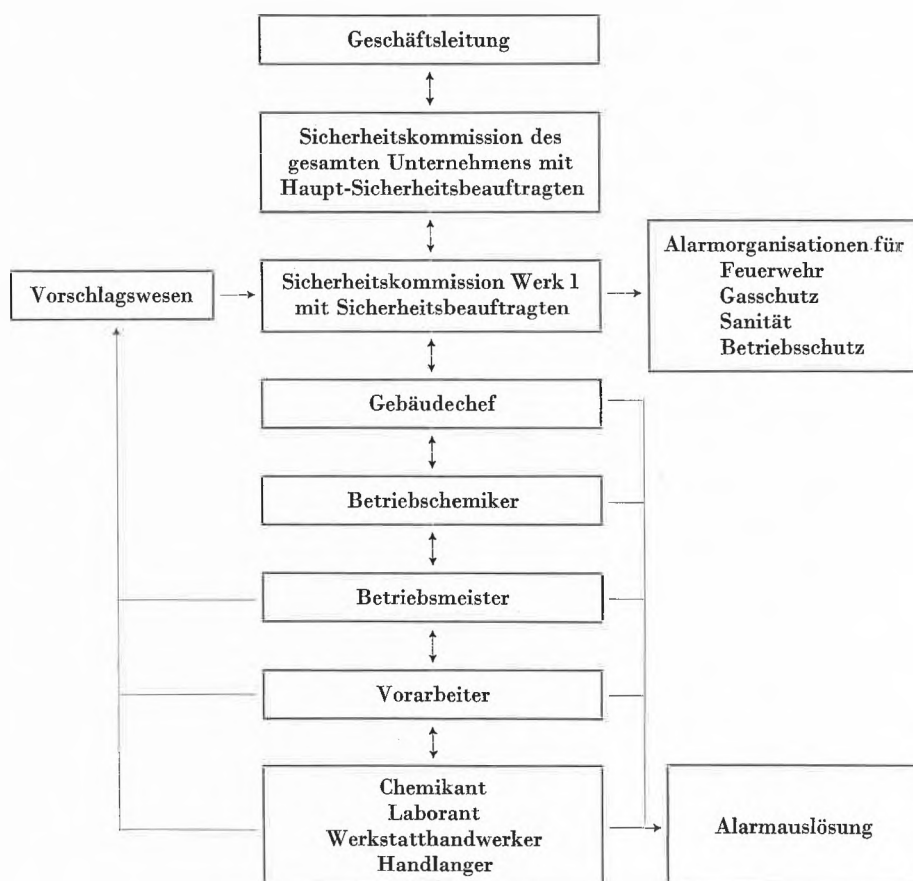
Nirgends kann übrigens der Spruch: «Sparen, koste es, was es wolle», so verhängnisvolle Folgen haben wie im Sektor Sicherheit. Andererseits darf man die Sicherheitsvorkehrungen nicht übertreiben. Ein vernünftiges Maß zu finden, ist gewiß oft recht schwer.

Um hier zu helfen, haben die Unternehmungsleitungen der chemischen Werke schon seit Jahren Sicherheitskommissionen auf oberer Führungsebene ins Leben gerufen. Deren Aufgabe besteht einerseits im frühzeitigen Erkennen, Erörtern und Erledigen von Sicherheitsproblemen bei neuen verfahrenstechnischen Konzeptionen, Vergrößerungen oder Änderungen. Solche Probleme werden der Kommission meist als offene Diskussionsfragen von Fachausschüssen des eigenen Unternehmens, aus der Öffentlichkeit, von der Regierung und aus dem

Vorschlagswesen zugetragen. Die andere Aufgabenseite umfaßt ein gründliches Behandeln eines sich wiederholenden kleineren und insbesondere jedes größeren oder unerwarteten Unfalles. Die Sicherheitskommission wird entsprechende Lehren zu ziehen versuchen und so rasch wie möglich geeignete Abwehrmaßnahmen treffen.

Handelt es sich dabei um Entscheidungen, deren Bedeutung über den Bereich des eigenen Werkes hinausgehen würde, so werden die Sicherheitskommissionen regionaler Verbände oder Expertenkommissionen aus dem ganzen Lande bzw. aus mehreren Ländern gemeinsam beraten. Soweit nötig, werden hierzu auch Vertreter von Unfallversicherungsanstalten, vom Baugewerbe, aus Apparatebaufirmen, aus Universitäten oder technischen Hochschulen herangezogen. Diese Zusammenarbeit gestaltet sich immer intensiver, wobei bereits manches ausgezeichnete Resultat erreicht wurde (s. Lit. 1, 2, 4). Die vielen vorbeugenden Maßnahmen der letzten Jahre halfen mit, die Arbeitsunfälle beträchtlich herabzusetzen.

Die Leitungen der größeren chemischen Unternehmen haben ferner für jedes Werk einen Sicherheitsbeauftragten (Chemiker oder Chemical Engineer) bestimmt, der mit Hilfe der Gebäudechefs als Exekutive für das Ausführen und Einhalten der erlassenen Sicherheitsvorschriften sorgt. Die ihm zugetragenen Probleme erledigt er entweder selbst oder vermittelt sie der Sicherheitskommission, in der er ebenfalls Mitglied ist, weiter. Das nachfolgende Bild soll ein Beispiel für die Organisation des Sicherheitswesens geben:



Parallel zu dieser Sicherheitsorganisation sind in den letzten Jahren in allen größeren Unternehmen Ausbildungschefs ernannt worden, die mit ihren Auszubildenden Kader, Arbeitnehmer und Lehrlinge vordringlich in sicherheitsgünstigem Verhalten unterrichten, wobei die ersten beiden Gruppen periodisch und die letzte täglich mit Sicherheitsfragen konfrontiert werden. Dabei werden auch alle vorkommenden Unfälle behandelt. Durch dieses unablässige Einwirken konnten die Unfallquoten ebenfalls herabgesetzt werden.

2. Methoden der Unfallverhütung

Um Unfälle zu vermeiden, lassen sich prinzipiell zwei Methoden anwenden:

21 *Sicherheitsrichtiges Verhalten des Menschen*

22 *Sicherheitsrichtige Zustände des Materiellen*

Gelänge es auf wirtschaftlich tragbarer Basis, alle denkbar möglichen sicherheitswidrigen Zustände entweder zu eliminieren oder durch kybernetische bzw. andere technische Maßnahmen frühzeitig am Manifestwerden zu verhindern, so könnten wir auf Ausbildung des Menschen, die theoretisch zum absolut sicherheitsrichtigen Verhalten führen sollte, verzichten. Dies würde jedoch höchstens für bereits fertig installierte Apparaturen einigermaßen erfüllbar sein. Für Versuche und Entwicklungsarbeiten irgendwelcher Art bliebe diese Alternative stets reine Utopie.

Betrachten wir den Menschen mit all seinen Fähigkeiten, seinen Erfahrungen und dem Training einerseits, aber auch mit seinen Stimmungen, seinem oft intransigenten Verhalten, seiner leichten Ablenkbarkeit und seiner Ermüdung andererseits, so ist bei gleichwertiger Anwendungsmöglichkeit und gleichem Aufwand für die beiden Sicherheitsmethoden völlig klar, daß dem sicherheitsrichtigen Zustand des Materiellen der Vorzug zu geben ist. Hier genügt ja meist eine einmalige Investition, um ein Maximum zu erreichen, während die richtige Verhaltensweise eines Menschen höchstens bis zu einer optimalen Größe, welche oft noch bedenklich weit weg vom Maximum liegt, einzig durch ununterbrochene Ausbildung, Kontrolle und Anfeuerung, oft noch unter Anstachelung des Ehrgeizes hinaufgehoben werden kann.

Eigenartigerweise verhalten sich manche Menschen, denen man Gefahrenmöglichkeiten nur einige Male vor Augen geführt hat, oft in selbstmörderischer Weise, unter Mißachtung von Gefahren. Einige Beispiele aus der Praxis mögen dies zeigen, wobei bemerkt sei, daß alle Teilnehmer vorher ausdrücklich informiert worden waren, sich nicht so zu verhalten.

.1 Da hebt ein Mann einen Eimer, gefüllt mit konzentrierter Schwefelsäure, über den eigenen Kopf zum Arbeitskameraden hoch, der sich über das Geländer eines Podestes lehnt. Er läßt den Behälter los, sobald er glaubt, der andere habe den Eimer gefaßt. Die Benützung der Treppe wäre ihm zu umständlich gewesen.

Durch Einrichtung einer Pumpe mit Rohrleitungsanschluß zum Arbeitskessel entfernt man heute solche Gefahrenherde.

.2 Ein anderer Mann verbindet auf Geheiß des Meisters (*sic!*) eine kopfstehende Druckflasche mit flüssigem Ammoniak vermittels eines gewöhnlichen Vakuumschlauches mit einer Versuchsanordnung. Es handle sich ja nur um ein Provisorium, erklärte der Meister. Gerade das dürfen wir nicht tolerieren. Hier gehört unbedingt eine eiserne Rohrverbindung her. *Provisorien dürfen nie als Freipaß gelten, um Sicherheitsanforderungen zu ignorieren.* Planungsarbeit, Bestellen und Einrichten von Provisorien brauchen nach unserer Erfahrung nicht mehr Zeit, wenn von Anfang an die Sicherheit angemessen mitberücksichtigt wird! Wieviel Zeit geht doch nachher verloren, wenn zufolge ignoriertener Sicherheitsvorkehrungen Apparate zerstört werden!

.3 Ein Laborant mußte ein Gemisch einengen, das Isopropyläther enthielt. Trotz aller Anweisungen, man solle in Fällen mit Möglichkeit von Peroxidbildung vorher den Peroxidgehalt bestimmen, wurde dies unterlassen. Als nur noch etwa 8 ml im Kolben verblieben waren, explodierte der Rückstand. Abb. 1 vermittelt deutlich die außerordentliche Zerstörungskraft solcher Stoffe.



Abb. 1. Zertrümmerung eines Labors durch etwa 8 g explodierendes Ätherperoxid. Der Glaskolben mit der Ware befindet sich im 40-l-Emailbecken im Vordergrund. Beachte die Wiedergabe der Druckwelle an der linken Fensterfront

Beachte dabei die Ausbreitung der Druckwelle, welche an der Fensterfront links Sprünge in Abständen der Wellenlänge erzeugte. Es läßt sich leicht vorstellen, welche ungeheure Zerstörung an einer Betriebsapparatur entstände, wenn dort einige Kilogramm Peroxid explodieren würden. Kann der Einsatz von Prozeßstoffen, die Peroxide zu entwickeln vermögen, nicht durch andere, harmlose Stoffe ersetzt werden, so sollten der Lagerung und Handhabung größtmögliche Sorgfalt gewidmet werden, um die Bildung dieser selbstzersetzlichen Stoffe zu verhindern. Wo möglich wird man die Regeneration unter alkalischen Bedingungen (Natronlauge) durch-

führen. Auf jeden Fall muß die Peroxidprobe regelmäßig ausgeführt und stets durch den Betriebsmeister kontrolliert werden. Auch der Betriebschemiker wird öfters unabhängig prüfen. – In solchen Fällen sind also menschliche Sicherungsketten aufzubauen.

.4 Ein Arbeiter legt den Mannlochdeckel eines 500-Liter-Rührkessels auf die oberste Stufe eines Dreitrittes, weil ihm ein späteres Hochheben vom Boden her zu mühsam wäre. Beim weiteren Hantieren berührt er den Deckel mit dem Körper, die schwere Masse rutscht zur Kante, kippt und fällt ihm auf die Zehen. Resultat: drei Monate Unfall. – Durch Befestigen des Mannlochdeckels an einem Dreharm mit federndem Anhub lassen sich solche Unfälle von der technischen Seite her vermeiden (Abb. 2).

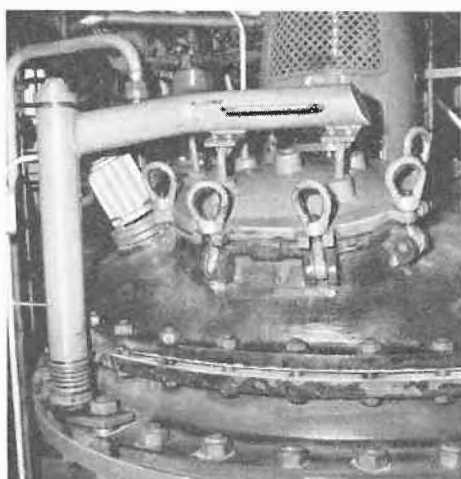


Abb. 2. Hebearm für Mannlochdeckel

.5 Bei einem 1-m²-Glaskühler mit innenliegenden Spiralrohren darf ein Wasserventil mit Plattenschließglied nur langsam geöffnet oder geschlossen werden, will man Wasserstöße vermeiden, die zum Bruch der Spirale führen können. Nun besteht große Wahrscheinlichkeit, daß der Meister bei einem Wechsel des Bedienenden (infolge Krankheit, Ferien, Militärdienst, Verschiebung von Arbeitskräften) den Neuen nicht rechtzeitig instruiert, so daß ein Malheur passieren kann, besonders wenn der Unerfahrene von zu Hause oder vom Arbeitsweg her irgendeine Wut mitgebracht hat. Das Problem läßt sich jedoch auf einfachste Weise aus der Welt schaffen, indem ein Ventil mit Kegelschließglied verwendet wird. Jetzt kann beim raschen Drehen der Ventilschraube kein Druckstoß mehr entstehen, und jegliche Instruktion fällt weg.

.6 Kürzlich stieg ein Mann auf einen Dreitritt, hob einen mitgebrachten Eimer auf Brusthöhe und öffnete ein gegen ihn gerichtetes Absperrorgan. Schutzbrille trug er keine. Dies begründete er damit, daß bisher noch niemals Flüssigkeit ausgeströmt sei. Hier wurden gleich mehrere Fehler begangen. Einmal hätte der Vorarbeiter kontrollieren sollen, wie sich der Mann jeweils bezüglich

Schutzbrille verhielt. Zum anderen ist es falsch, einen teuren Dreitritt bauen zu lassen, um zu einem höher gelegenen Rohrende zu gelangen, anstatt das Rohr soweit zu verlängern, daß man den Eimer auf den Boden stellen kann. Damit wäre gleichzeitig die Gefahr, Augenspritzer zu erhalten, auf ein Minimum reduziert. – Rohre sollen nie so enden, daß ihre Öffnungen in Richtung auf den Arbeitenden schauen, sei es von vorn, von oben oder von unten her. Sie sollen auch nicht senkrecht nach oben enden, sondern umgebogen werden und wenn möglich in einem Fangbehälter münden (Abb. 3). Diejenigen

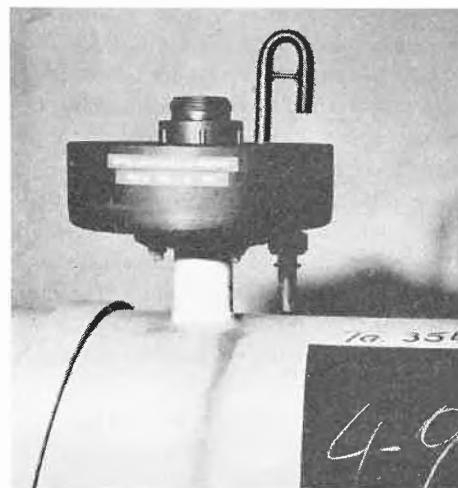


Abb. 3. Korrekte Konstruktion eines Überlaufrohrs mit Auffangwanne

Enden von Leitungen, welche nur selten geöffnet werden müssen, versieht man mit Kappenverschlüssen, welche länger dicht halten als Absperrorgane. Ausdruckrohre, speziell von Hydrier-Autoklaven, müssen nach dem Absperrorgan stets mit Abschlußkappen versehen werden, da sonst bei undichten Absperrorganen der Inhalt z. B. nachts auslaufen könnte (Abb. 4). Dabei würden brenn-

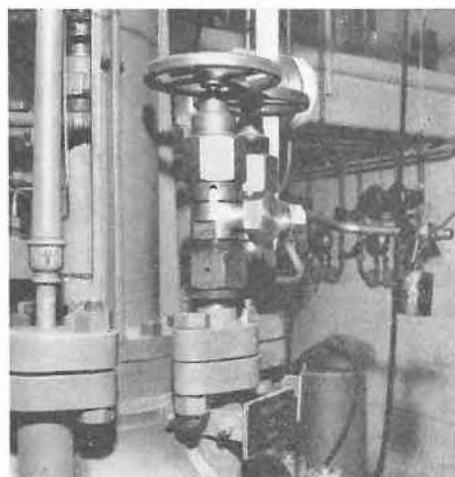


Abb. 4. Zusätzliche Abschlußkappen an Ausdruckrohren eines Autoklaven

hare Lösungsmittel durch den gleichzeitig ausgestoßenen Katalysator gezündet. Speziell Betriebschemiker und Meister sollen während des Installierens von Fabrikationsanlagen darauf achten, daß die zu bedienenden Teile und die abzulesenden Meßinstrumente bequem zugänglich sind.

.7 Schläuche sollen nicht verdreht werden, sonst weisen sie bald eine Reihe gefährlich werdender Risse auf. Hier muß der Betriebsmeister zudem rechtzeitig für Ersatz sorgen, ebenso wie bei defekten Isolationen elektrischer Kabel. *Durch häufige Kontrollen müssen beginnende Schäden erkannt und raschmöglichst eliminiert werden, wobei der Vorgesetzte solange nicht ruhen darf, bis alles wieder in einwandfreiem Zustand gebracht worden ist.*

.8 Hier sei auf eine oft zu wenig beachtete Seite des menschlichen Sicherheitsverhaltens hingewiesen: Arbeiter, Vorarbeiter und Meister gelangen allmählich in ein Alter, in dem sie naheliegende Gegenstände und Teile derselben ständig weniger gut sehen können. Da ein solcher Übergang ganz allmählich vor sich geht, wird die Situation dem einzelnen oft nicht rechtzeitig bewußt. Als wir mit unserer Kaderausbildung begannen, stellten wir mit Bestürzung fest, daß sich 15 % Weitsichtige darunter befanden, die keine Korrekturbrille besaßen! Dem Akademiker passiert dies deshalb nicht, weil er den Fehler durch sein vieles Lesen frühzeitig erkennt und rasch für Abhilfe sorgt. Ein Vorgesetzter, der wegen seiner unkorrigierten Weitsichtigkeit Mängel nicht zu entdecken vermag und Meßorgane nicht mehr abzulesen imstande ist^a, bildet für seine Umgebung geradezu eine Gefahr. – Wir stellten nämlich noch eine weitere betrübliche Tatsache fest: Etwa 85 % der neu eingestellten Arbeiter können, sofern sie keinen diesbezüglichen Ausbildungskurs absolviert haben, nach einem Jahr Betriebspraxis die Meßinstrumente nicht einwandfrei ablesen. Wir haben daher schon vor Jahren begonnen, die Neueingetretenen in fünfzigstündigen Technologiekursen zu schulen, und haben dort solange Ableseübungen durchgeführt, bis etwa 80 % fehlerfrei arbeiteten. Eine höhere Quote ließ sich nicht erreichen! Die restlichen 20 % meldeten wir dann den Betriebsmeistern, damit sie solche Personen nicht ausgerechnet an Orten einsetzen, bei denen Einstellungen mit Hilfe von Meßorganen besonders wichtig sind. – Man beachte ferner, daß 8,4 % der Männer und 0,4 % der Frauen teilweise oder ganz farbenblind sind. Auf solche Menschen wirken Warnfarben nicht oder ungenügend. Sie müssen vielmehr auf Formen geschult oder durch Beschriftungen, die einen genügenden Grautonkontrast zum umgebenden Farbfeld aufweisen, aufgeklärt worden (537, 538, vgl. auch 462, 463 des Literaturverzeichnisses).

.9 Wie weit menschliches Versagen gehen kann, konnten wir 1964 an drei Beispielen erkennen, bei denen weitgehende Vorschriften vorlagen. In zwei chemischen Werken mußten Handwerker aus Werkstätten in grö-

ßere Rührkessel einsteigen. Hierzu muß vorgängig der Betriebsmeister eine Reihe vorgeschriebener Vorkehrungen treffen. Im ersten Falle stieg ein Handwerker ohne die verlangten Maßnahmen und ohne den Betriebsmeister zu benachrichtigen in den Kessel. Man konnte ihn, zum Glück bevor etwas passierte, herausholen. Im zweiten und dritten Falle hatten die betreffenden Betriebsmeister auf Abflanschen oder Blindflanschen der Zuleitungen aus eigener Kompetenz verzichtet, «damit die Reparatur rascher erledigt werden könne». Beim zweiten Kessel war der Handwerker gerade ausgestiegen, als konzentrierte Schwefelsäure, ferngesteuert, in den Kessel lief. Beim dritten Kessel berührte ein Zuschauer aus Versehen den pneumatischen Auslöser einer bereits eingestellten Meßuhr, so daß Ameisensäure über den eingestellten Handwerker lief. Hier haben zwei Meister versagt, und zwar aus der Idee heraus: «Vorschriften sind zwar recht, aber ich darf mir soviel Selbstständigkeit herausnehmen, um das von mir als überflüssig Betrachtete wegfällen zu lassen.» Gerade diese Mentalität ist auf dem Gebiet der Sicherheit besonders gefährlich. Wenn schon eine größere Expertenkommission, oft noch nach Anhören einer Reihe von Spezialisten und nach reiflichen Überlegungen Vorschriften herausgibt, dann sollten sich Arbeitnehmer und Betriebskader nicht jedesmal den Kopf zerbrechen, ob nicht doch etwas geändert werden könne. Oft wird damit mehr Zeit vertan, als wenn man konsequent den Vorschriften nachleben würde.

.10 Gewisse Apparate müssen periodisch einer Revision unterzogen werden. Nun gibt es Betriebsleiter, die erklären, ihre Produktion sei so dringend, daß sie keine Minute verlieren könnten. Die Revision wird dann hinausgeschoben. Eine Zentrifuge blieb anderthalb Jahre nach der fälligen Revision plötzlich stehen. Nach dem Ausbau zeigte es sich, daß die Lager vollkommen verrostet waren und das zugeführte Fett seit einiger Zeit nicht mehr durch die verstopften Kanäle lief. Die Zentrifugenachse hätte leicht abreißen und der herausstürzende Zentrifugenkorb mit der Wucht eines mit 160 km/h rasenden Kleinautos beträchtlichen Schaden anrichten können. Eigenartig war, daß nun der Betriebschemiker einen ganzen Monat warten konnte, bis die Zentrifuge wieder repariert war. Die rechtzeitige Revision hätte anderthalb Tage beansprucht! – In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß manchmal von der Betriebsseite her auf die nötigen Sicherheitsmaßnahmen verzichtet wird, «weil die Produktion so dringend sei». Hierzu sei festgehalten, daß nie jemand von der Unternehmungs- oder von der Fabrikleitung her verlangen würde, man solle unter Mißachtung von Sicherheitsvorschriften so schnell wie möglich produzieren. Im Gegenteil, gerade die obere Führung predigt immerzu, daß zuerst die Sicherheit gewährleistet werden müsse. – Wir notieren und lehren bei jeder Gelegenheit: *Unter keinen Umständen eine Arbeit beginnen oder weiterführen, wenn die Sicherheit nicht gewährleistet ist.*

^a Meßorgane sollten deshalb stets möglichst große Skalen aufweisen.

.11 Ekzeme bilden einen ansehnlichen Prozentsatz der Personenschäden. Oft arbeiten die Leute ohne ausreichenden Körperschutz. Das gilt speziell in Laboratorien, wo der Laborant der kleinen Stoffmenge, mit der er hantiert, nicht genügend Beachtung schenkt. In allen größeren Fabrikationsbetrieben sorgt man für weitgehend geschlossene Systeme, so daß dort weniger Ausschläge auftreten. Dagegen ist diese Gefahr groß in Klein- oder Versuchsbetrieben, denn hier müssen feste Prozeßstoffe wohl oder übel von Hand ein- und ausgebracht werden. Nur äußerste Sauberkeit am Arbeitsplatz und peinliche persönliche Hygiene dürfen geduldet werden.

.12 Innerhalb eines Jahres beobachteten wir vier Entlüftungsleitungen, die fast oder total durch Kalk, Rost, Kristallite oder Polymerisate verstopft waren. Diese Tatsachen waren jeweils dadurch bekannt geworden, daß die Werkstatt Apparate ausbaute oder umänderte. Das Kader war vor diesen Ereignissen auf solche Möglichkeiten aufmerksam gemacht worden, und es war dabei ersucht worden, periodische Kontrollen vorzunehmen. Die meisten Vorarbeiter oder Meister führten dies auch aus und fanden frühzeitig beginnende Mängel, aber einige versagten offenbar. Hier erhebt sich jeweils die Frage: Soll man einen Servicedienst durch eine unabhängige Stelle ausführen? – In vielen Fällen hat sich ein derartiger Spezialdienst sehr bewährt, wie z.B. bei der periodischen Kontrolle von Druckgefäßen durch die EMPA bzw. den Kesselverein, beim Schmieren und Ölwechsel und beim Kontrollieren von Manometern durch das betriebseigene Werkstattpersonal. – Verstopfungen können z.B. an Destilliereinheiten durch Fluten oder Übersäumen des Inhaltes in Destillierrohr, Wärmeaustauscher, eventuell in Vakuumpumpe und deren Abluftleitung entstehen. Solche Vorgänge können leicht über Mittag eintreten, wenn der Druck des Heizdampfes durch Abschalten anderer Einheiten plötzlich ansteigt. Oft wird der Flutvorgang von niemandem beobachtet. Nach einigen Wiederholungen ist es dann soweit, daß die Entlüftungsleitung verstopft ist. Hier käme ein Servicedienst leicht zu spät, daher müssen diese Geschehnisse rechtzeitig vom Betriebskader und den Chemikanten erfaßt werden. Ein solches Risiko darf man jedoch nicht auf die Dauer ohne einwandfreie technische Lösung auf sich beruhen lassen. Man wird vielmehr die Heizung regeln, so daß kein Fluten mehr auftreten kann.

.13 In zunehmendem Maße werden heute Druckknöpfe verwendet, um mit Hilfe pneumatischer Signal- und Stellenergien Absperrorgane zu öffnen. Der Zweck besteht darin, daß der Bedienende beispielsweise den Füllgrad eines Kessels beim Schauglas beurteilen kann, indem er das in bequemer Reichweite befindliche Relais solange betätigt, bis die nötige Prozeßstoffmenge aus einem ferngelegenen Behälter eingefüllt ist. Diese Einrichtungsart wird nur dann richtig benützt, wenn der Vorgang innert spätestens fünf Minuten abgelaufen ist.

Dauert er länger, so versucht der Bedienende das zu mühsam werdende Drücken von Hand mit Hilfe von Bändern, die er um das Relais legt, zu eliminieren. Nun, da er selbst frei geworden ist, wird er nebenher andere Arbeiten verrichten und vergißt den Einlauf rechtzeitig zu stoppen. Die Folge wird u.U. ein Überlaufen der Ware durch die Entlüftungsleitung sein. Davon merkt er aber meist gar nichts, da die Leitung über Dach führt. Hier provoziert man ein sicherheitswidriges Verhalten, indem man dem Arbeiter etwas zumutet, das er nicht zu erfüllen gewillt ist. Wenn daher ein Druckknopf länger als fünf Minuten betätigt werden müßte, so drängt sich eine andere selbsttätige technische Einrichtung, z.B. eine pneumatisch gesteuerte Meßuhr mit Selbstabstellung, auf.

Im vorstehenden wurde anhand ausgewählter Beispiele jeweils eine Gegenüberstellung verschiedener Möglichkeiten und Anwendungsbereiche menschlicher Verhaltensweise und technischer Lösungen zu zeigen versucht. Daraus dürfte klar genug erkennbar sein, daß im allgemeinen der technischen Lösung immer dann der Vorzug zu geben ist, wenn sie entweder mit gleichem Aufwand (Investition und Betrieb) und Erfolg wie eine nicht nachlassende menschliche Ausbildung und Betreuung erreicht wird oder wenn der Mensch voraussichtlich versagen wird.

Im nachfolgenden seien nun noch Probleme technischer Lösungen im Überblick und im einzelnen näher behandelt.

3. Sicherheitsrichtige Zustände^a

In Chemiewerken bemüht man sich in zunehmendem Maße, Einrichtungen so zu erstellen, daß sie weitestgehend sicherheitsrichtige Zustände enthalten. Dies wird durch die Entwicklung der modernen Verfahrenstechnik glücklicherweise begünstigt.

Einmal erlaubt uns die vor etwa zwölf Jahren erstmals auf breitere Basis gebrachte und seither fast explosiv sich ausweitende technische Kybernetik (Meß- und Regeltechnik), Sicherheitseinrichtungen mit verhältnismäßig geringen Mitteln, jedoch mit praktisch fehlerfreier Arbeitsweise überall dort einzubauen, wo dies für nötig befunden wird. Lage, Ort und Platz spielen bezüglich der Einbaumöglichkeit meist keine wichtige Rolle. Man darf daher auch an schwerer zugänglichen Orten oder auf relativ kleinem Raum entsprechende Anlagen einrichten.

Die zweite Begünstigung besteht darin, daß man bestrebt ist, den seit etwa 1900 immer größer gewordenen Rührkessel für chemische Reaktionen und physikalische Abläufe durch relativ dünne Rohre mit Kaskadeneinrichtungen zu ersetzen. Dies bedeutet eine beträchtliche Verringerung der Menge von in Reaktion oder sonstwie in Kreislauf befindlicher gefährlicher Stoffe (brennbare, selbstzersetzliche, physiologisch schädliche Stoffe; exo-

^a Vgl. auch Lit. 527.

therme Reaktionen). Gleichzeitig geht man vom Chargenbetrieb zum kontinuierlichen über, was zwangsläufig einer automatischen Steuerung des Einschaltens, Anfahrens, Betriebens und Abstellens ruft, wobei die einzelnen Arbeitsvorgänge durch geeignete technische Kybernetik geregelt werden. Damit irgendwelche Fehler keine schädlichen Einflüsse haben können, ist man gezwungen, entsprechende Sicherheitsketten einzubauen, die beispielsweise ansprechen, wenn zu wenig zu verarbeitende Prozeßstoffe vorrätig sind, der Kühlwasserdruck oder der Heizdampfdruck zu gering werden, zu wenig oder zuviel Prozeßstoffe durch die Rohre fließen oder die Prozeßstoffe zu kalt, zu heiß, zu viskos werden und wenn die Lagerbehälter für die entstandenen oder getrennten Stoffe voll sind.

Noch ist der Umfang der technischen Kybernetik in den einzelnen Werken der Chemie unterschiedlich. Neue großtechnische Anlagen, wie etwa die Herstellung von synthetischem Kautschuk oder von Acetylen sind vollautomatisch bezüglich Steuerung, Arbeit und Sicherheit. Daneben existieren viele Betriebe, in denen nur einzelne Apparate steuer- oder/und regeltechnische Anteile enthalten. In den Basler Chemiewerken nimmt die Zahl der Apparate, welche Steueranteile oder Regelkreise enthalten, ständig zu, das Maximum liegt gegenwärtig bei 80 %.

Am Beispiel einer Rektifizierkolonne sei beschrieben, welche Sicherheiten man heute üblicherweise einbaut. Abb. 5 vermittelt die funktionellen Aufgaben.

Aufgabe 1: Sobald im Kondensator zu heiße Prozeßstoffdämpfe entstehen ($> 60^\circ\text{C}$), soll das Heizdampfventil, also der Dampfstrom, irreversibel geschlossen werden. Bei Ausfall der Kybernetikenergie (mittlerer Pfeil) muß das Heizdampfventil aus Sicherheitsgründen ebenfalls geschlossen werden.

Aufgabe 2: Wenn das weglauende Kühlwasser die Temperatur von 40°C überschreitet, soll zusätzlich ein paralleler Kühlwasserstrom geöffnet werden. Ohne Kybernetikenergie (mittlerer Pfeil) soll der Fluß (hier Kühlwasser, Pfeil rechts) aus Sicherheitsgründen voll offen sein. Die Temperatur von $\leq 40^\circ\text{C}$ wurde gewählt, damit eine möglichst geringe Verkalkung des Kondensators eintritt.

Aufgabe 3: Sobald der Innendruck der Destillierblase $> 1,5$ at erreicht, soll er über Dach abgeblasen werden. Sinkt er $< 1,5$ at, so muß das Absperrorgan reversibel schließen. Fällt die Kybernetikenergie aus (mittlerer Pfeil), so muß sich die Abblaseeinrichtung öffnen. Eine kapazitive Verzögerungsanlage in Nähe des Absperrorgans sorgt jedoch dafür, daß nicht sofort abgeblasen wird. Da vorgängig der Heizdampf abgestellt würde (Aufgabe 4), bleibt Zeit zum Kühlen, so daß das Öffnen keine Folgen haben würde. – Bei Anlagen unter Druck verwendet man oft Absperrorgane, die mit Feder- oder Gewichtsdruck verschlossen gehalten werden. – Aus Sicherheitsgründen sind heute die meisten Blasen nicht größer als der Kolonnendurchmesser. Bei besonders feuergefährlichen Lösungsmitteln trennt man Rektifizierkolonnen entweder von anderen Bauteilen ab, ähnlich wie auch bei Autoklaven, oder man baut offene Trakte bzw. erstellt die ganze Anlage im Freien: Erdölraffinerien.

Aufgabe 4: Sobald in der Destillierblase ein Innendruck $> 1,5$ at entsteht, soll das Heizdampfventil irreversibel geschlossen werden. Ohne Kybernetikenergie soll es ebenfalls geschlossen bleiben.

31 Sicherungen an Rektifizierkolonnen

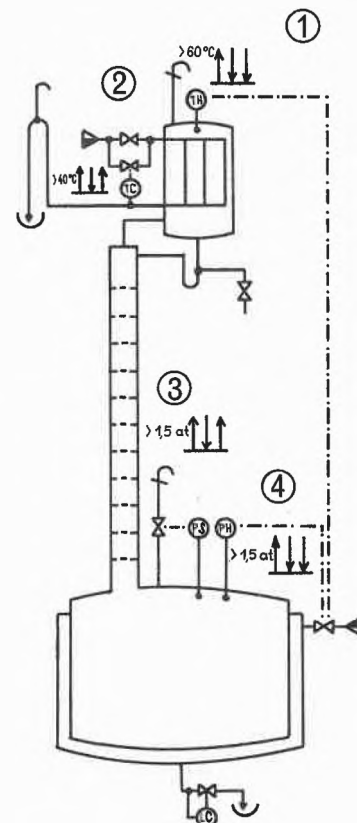
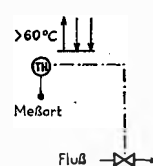


Abb. 5. Sicherheitseinrichtungen an einer Rektifizieranlage. Das Arbeitsstellorgan für Heizenergie wurde weggelassen

Die verwendeten Symbole bedeuten (z. B. oben Mitte):



- T = Temperaturmeßfühler
 H = Die Meßeinheit ist mit einem Halterelais kombiniert
 1. Pfeil links = Meßgröße (hier Temperatur, zunehmend nach oben)
 2. Pfeil Mitte = Energie zur Erzeugung der kybernetischen Signale
 3. Pfeil rechts = Flußwert (hier für Dampf)

Weitere Symbole:

- P = Druck
 C = Regler (Controller)
 S = Sicherheit
 L = Niveau = Level

LC: in der gezeichneten Form: Kondensatableiter

Die wirkliche Ausführung sieht etwas komplizierter aus. Für den Chemiker genügt jedoch diese Zeichnung, denn er muß ja nur die Funktionen kennen. Das Einrichten, Einstellen und Unterhalten der regeltechnischen Anlagen ist Aufgabe einer speziellen Ingenieurgruppe. Hingegen muß der Chemiker alle Teile einer Anlage prinzipiell verstehen, denn Betriebschemiker und Meister sind heute diejenigen, welche grundsätzliche Fehler irgendwelcher Art am gesamten Objekt lokalisieren sollen, um nötigenfalls entsprechende Hilfen zu organisieren.

32 Sicherungen gegen Feuer

321 Brennbare Stoffe

Chemiebetriebe müssen sich vornehmlich gegen die Möglichkeiten von Bränden, Verpuffungen, Explosionen oder gar Detonationen sichern. Wenn man weiß, daß täglich Hunderte von Tonnen leicht flüchtiger und brennbarer Lösungsmittel mit ebensolchen Mengen anderer brennbarer organischer Prozeßstoffe verarbeitet werden, so wird leicht erklärlich, daß man diesen Stoffen ununterbrochen das Hauptaugenmerk widmen muß. Eine einzige undichte Pumpe, ein undichter Flansch, ein offengebliebenes Mannloch, ein nicht ganz schließendes Absperrorgan, mit Lösungsmittel getränkte, zum Trocknen aufgehängte Filter- oder Plastiksäcke können die Quelle für Explosivgemische werden. Beispielsweise würden bereits 1,1 kg Schwefelkohlenstoff einen Raum von etwa $3 \times 3 \times 4$ m mit Explosivgemisch erfüllen können. Eine so kleine Menge vermöchte im Betrieb unter Umständen innert ein paar Sekunden auszulaufen und beim Auftreffen auf heiße Flächen innert einer Minute verdampfen! Besonders tragische Unfallsituationen können entstehen, wenn Betriebsleiter glauben, der verwendete Prozeßstoff sei nicht feuergefährlich, so z.B. die etwas schwerer brennbaren Verbindungen CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ (536) oder Essigsäure oder Ammoniak-Luft-Gemische.

Abwehrmaßnahmen gegen die Entwicklungsmöglichkeit explosiver Gemische in Arbeitsräumen gehen in erster Linie dahin, daß die Wege der Prozeßstoffe weitgehendst nach außen hermetisch abgeschlossen werden. Nur die Vorratsbehälter zu Beginn und am Ende der Anlage sowie Apparate, in denen ein Druckausgleich nach der Atmosphäre hin erwünscht ist, sind sozusagen



Abb. 6. Verbrennungsanlage für Giftgase. Letztere werden zuoberst in ferngezündete Ölflamme geleitet

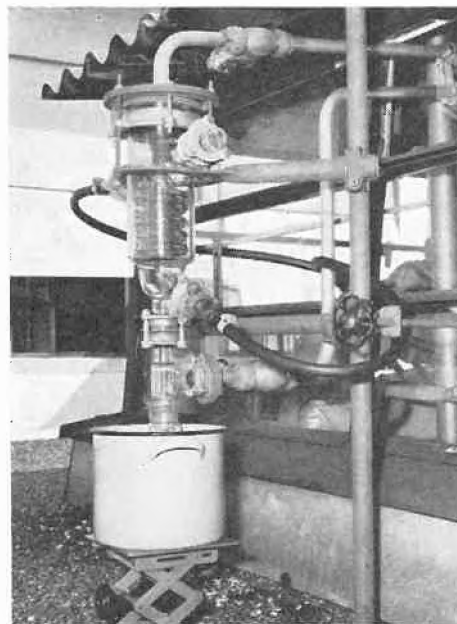


Abb. 7. Vor leichten Stößen geschützter Glaskolben. Wird er durch grobe Schläge zertrümmert, dann läuft der Inhalt in das Becken und verteilt sich nicht auf den ganzen Boden. So sollten alle tiefstehenden Kolben im Labor gesichert werden

über Schnorchelleitungen, die so hoch wie möglich über dem oberen Baupiegel der Fabrikationsanlage enden, mit der freien Atmosphäre verbunden. Durch diese Maßnahmen wird gleichzeitig erreicht, daß der Arbeiter vor physiologisch schädlichen Einflüssen der Prozeßstoffe bewahrt wird. Damit kann auch eine sehr niedrige MAK-Zahl (Lit. 530) garantiert werden. Wo schädliche Gase in die Atmosphäre treten könnten, versucht man sie entweder in Sorptionsanlagen zu harmlosen Produkten umzuwandeln oder in Flammen, erzeugt durch Ölbrenner, zu verbrennen (Abb. 6).

Dank der intensiven Entwicklungsarbeit der Apparatebauern gelingt es heute, auch Inhalte von Zentrifugen, Trocknungs- und Mahlanlagen weitgehend nach dem Arbeitsraum zu abzuschließen. Bei alten Zentrifugen wird während des Obenaustrages oft eine spezielle Absaugvorrichtung montiert.

Apparate oder Fahrbehälter, von denen Teile durch Berührung zerstört werden können, erhalten besonderen Schutz, damit keine brennbaren Prozeßstoffe auslaufen können. Vgl. dazu Abb. 7 bis 11.

Abb. 7: Schutzgefäß für Glaskolben.

Abb. 8: Schutzwand, damit der geöffnete Mannlochdeckel das Glasrohr nicht berühren kann. Beachte das Anlegethermometer zur Messung der Temperatur an der Stopfbüchsenbrille! Beachte ferner das Schutzrohr beim Stabthermometer rechts.

Abb. 9: Starker Eisenschutz, damit das dahinter befindliche Standglas beim Manövrieren mit dem Fahrbehälter nicht beschädigt werden kann.



Abb. 8. Starke Metallschutzwand vor einer Glasleitung eines Betriebskessels. Beim Öffnen des Mannlochdeckels kann das Glas nicht zertrümmert werden. Beachte den Metallschutz für das Thermometer! An der Stopfbüchse ist ein Anlegethermometer befestigt zur Kontrolle der Erwärmung durch die Rührerdichtung und eventuell durch Wärmeleitung aus dem Kesselinhalt entlang der Rührwelle

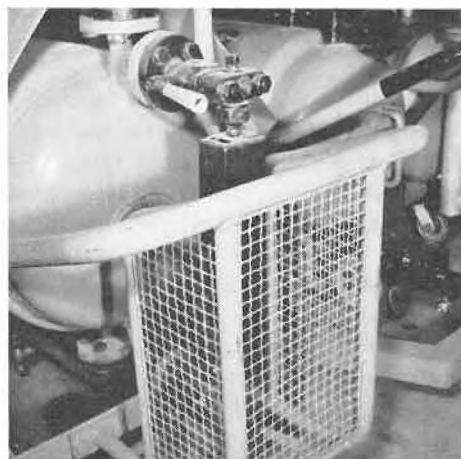


Abb. 9. Auftreffschutz für ein Druckstandglas an einem Fahrbehälter



Abb. 10. Fangschale an einer Drucknutsche. Unterstellter Eimer an der Überwurfverbindung des Filtratrohres

Drucknutschen werden mit Fangschalen versehen, damit austretendes Gut nicht auf den Holzboden gelangen kann (Abb. 10).

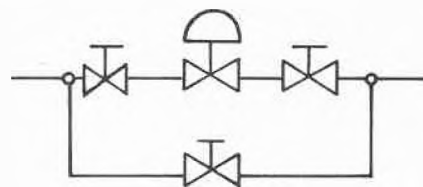
Damit ein Schauglasbruch keine verheerenden Folgen haben kann, setzt man zwei unabhängige Gläser ein und baut womöglich Bullaugen statt zylindrische Gläser ein (Abb. 11).

Kolonnen, Kessel und Vorratsbehälter, die so aufgestellt sind, daß von anderen nahegelegenen Einheiten her Feuer übergreifen könnte, werden mit Wassersprühanlagen versehen, die entweder automatisch bei Erreichen einer bestimmten Raumtemperatur arbeiten oder von Hand einschaltbar sind. Niemals darf man einen Eimer mit brennbaren, leicht flüchtigen Lösungsmitteln so hinstellen, wie dies Abb. 12 zeigt!

Hydrierautoklaven stellt man in separate Räume. Keinesfalls darf man, wenn in Nähe des Atmosphärendruckes gearbeitet werden soll, leichten Unterdruck zulassen! Durch eine kleine, kaum merkbare undichte Stelle, z. B. bei der Stopfbüchse, würde Luft eindringen und ein Gemisch Luftsauerstoff-Wasserstoff bilden, das leicht durch den Katalysator gezündet werden könnte*.

Wie gewaltig übrigens auch die Kraft erstarrenden Wassers sein kann, zeigt Abb. 13: Ein alter Autoklav stand den Sommer über im Hof. Durch einen offenen Flansch drang Regenwasser und füllte ihn. Im Herbst verschloß ein Mann der Hofkolonne den Flansch und transportierte den Behälter in den Lagerschuppen. Mitte Januar barst dann der Deckel mit lautem Knall vom Kesselunterteil weg.

Daß es gefährlich ist, Flüssigkeiten zwischen zwei Absperrorganen einzusperren, leuchtet ein. Trotzdem wird immer wieder versucht, ein Regelventil von zwei Absperrorganen mit Handbetätigung zu umfassen, ergänzt durch ein Bypass-Ventil:



Schließt ein Arbeiter vor dem Weggehen alle Handventile, so kann eine sich erwärmende Flüssigkeit im eingesperren Teil das Rohr zerreißen, und bei Wiederaufnahme des Betriebes läuft Lösungsmittel auf den Boden.

Wenn bei Heizbatterien der Heizmantelinhalt eines Kessels ganz nach außen abgeriegelt werden kann, ist ein Überdruckventil anzubringen. Soleleitungen darf man nur im Zulauf zu einem Doppelmantel abstellen.

* Manchmal werden für Hydrierungen $< 1,1$ at Normalkessel benutzt, die nur für einen Arbeitsdruck von 3 at gebaut sind. Ein solcher Kessel würde durch eine Knallgasexplosion zerrissen.

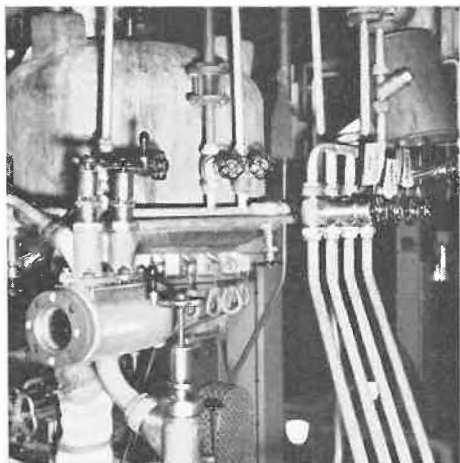


Abb. 11. Langes Bullauge mit je zwei Abschlußgläsern auf jeder Seite. Dadurch beträchtlich erhöhte Sicherheit gegenüber einem Glas



Abb. 12. So darf man nie Behälter mit flüchtigen Stoffen abdecken. Flüchtige, giftige und brennbare Prozeßstoffe gehören stets in geschlossene Behälter, die notfalls über Dach entlüftet sind oder über geeignete Sorptionsanlagen ins Freie münden

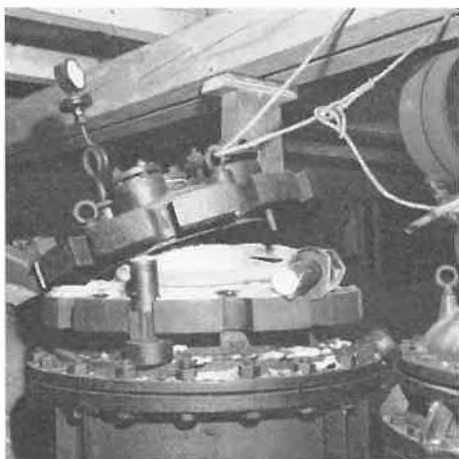


Abb. 13. Zerstörungskraft erstarrenden Wassers am Beispiel eines alten Autoklaven

Korbflaschen, Fässer, Druckflaschen und andere verschließbare Behälter dürfen nie ganz mit Flüssigkeiten gefüllt werden, da die geringste Erwärmung zum Bersten der Wandungen führt.

Diese wenigen Beispiele sollten zeigen, wie man bestrebt ist, brennbare Lösungsmittel am Austreten aus Behältern zu verhindern.

322 Zünder

Um Feuer zu erzeugen, braucht man einen Zünder. Folgende kommen hiezu in Frage:

1. Heiße Leuchten: Glühlampen, aber auch Blitzlichter und Scheinwerfer von Photographen! Ultrarotlampen.
2. Heiße Flammen: Schweißanlagen, Kessel mit Gasheizung, Verbrennungsanlagen für Kehrlicht, für Katalysatoren. Brennende Zündhölzer.
3. Heiße Oberflächen: Dampfleitungen, Apparate, Heizkörper, glühende elektrische Teile, glimmende Rauchwaren, ölige Putzfäden, heißlaufende Stopfbüchsen.
4. Aktinisches Licht: UV-Lampen.
5. Elektrische Schaltfunken: Von Hoch-, Mittel- und Niederspannungsanlagen*, z.B. beim Schalten von Elektromotoren oder beim Betreiben von Ottomotoren.
6. Statische Elektrizität: Rasch strömende Gase (auch CO_2 !!), Flüssigkeiten (schlecht leitend) und Festpulver, z.B. in Rohren aus Kunststoff, Porzellan, in Zerkleinerungsanlagen, in Sprühanlagen.
7. Reibungswärme: Beim Knetrühren, in Mahlanlagen, beim Schlagen von Werkzeug auf Werkstoffe.
8. Katalysatoren: Fein verteilte Metalle (nach FEITKNECHT $> 3 \text{ m}^2/\text{g}$ innere Oberfläche), wie Pt, Pd, Ni, Co, Pd auf Kohle, Pd auf CaCO_3 .
9. Andere exotherme Reaktionen: Zersetzungsreaktionen gewisser Destillierrückstände. Ferner Chemikalien, wie Alkalien, LiAlH_4 , die mit H_2O heftigst reagieren (z.B. Abb. 1).

Auch in diesem Sektor wird außerordentlich viel unternommen, und es werden gewaltige Summen investiert, um einen größtmöglichen sicherheitsrichtigen Zustand zu erreichen.

Elektromotoren werden in explosionsgeschützter Form eingesetzt, elektrische Schaltkasten von innen nach außen belüftet, Lifts so gebaut, daß keine Schaltfunken entstehen, elektrische Antriebe für Rührwerk mit Niedervoltzwischenleitungen geschaltet und elektrische steuer- und regeltechnische Anlagen mit Niedervolt betrieben (vgl. Anm.).

Wer mit Flammen (Schweißen), Ultrarotlampen (Einbrennlack) im Betrieb hantieren will, muß eine spezielle

* Bei genügend kleinen Spannungen und Strömen in Stromkreisen mit geringer Induktivität und Kapazität kann man die Funkenbildung soweit herabmindern, daß keine Zündung mehr möglich ist.

jedoch Funken entstehen. Größere Fallhöhen sind daher zu vermeiden.

Auch beim versprühenden Rühren in Behältern mit schlecht leitenden Werkstoffen, wie Email, Glas, Keramik und Kunststoffauskleidungen, können beträchtliche Aufladungen entstehen. Solche Apparate sind daher in Inertgasatmosphäre zu betreiben.

Man beachte, daß beispielsweise Stickstoff leichter ist als Luft. Es gelingt daher nicht, einen 500-Liter-Rührkessel durch Einblasen in das offene Mannloch mit Stickstoff zu füllen. Wir stellten bei Versuchen nach längerem Begasen immer noch O₂-Gehalte von 10 bis 15 % fest! Analog kann man die Oberfläche einer offenen Saugnutsche nicht durch Überblasen mit Stickstoff sauerstofffrei halten! Wer Stickstoff einfüllen will, muß daher entweder evakuieren, N₂ füllen, evakuieren, N₂ füllen oder bei Druckgefäßen mehrmals N₂ aufdrücken und ablassen.

Pulver müssen gar nicht so schnell bewegt werden wie Gase, um bereits beträchtliche elektrostatische Aufladungen aufzuweisen. Läßt man sie durch Kunststoffrohre in Behälter fallen, so können speziell organische brennbare Stoffe leicht zu Staubexplosionen führen. Solche Prozeßstoffe dürfen daher nicht aus Transportbehältern oder aus Zentrifugen durch Kunststoffrohre befördert werden, hiezu müssen vielmehr metallene Rohre verwendet werden! Besonders gefährdet sind mit Isolierstoffen ausgekleidete bewegte Trockentrommeln und Entlüftungssäcke nach Trockenaggregaten oder Zerkleinerungsmaschinen. Bevor solche Trockentrommeln entleert werden, sollte das Gut einige Zeit ruhen. Außerdem ist die Trommel langsam mit Inertgas zu füllen. Entlüftungssäcke sind mit geerdeten Gittern zu umgeben, die gut berührt werden. Eingewobene Metallfäden haben sich wegen ihrer Brüchigkeit bisher nicht gut bewährt.

Wir haben öfters die interessante Beobachtung gemacht, daß Erden der Außenflächen genügt, um größere Aufladungen zu vermeiden, z. B. Metalldrähte um Kunststoffschläuche, Porzellanrohre, Entlüftungssäcke.

Bei Wirbelstoßrocknern kann man auch ein enges geerdetes Nadelgitter einhängen, um Aufladungen zu verringern. Wird Pulver transportiert, z. B. bei pneumatischen Trocknungsanlagen, so ist dafür zu sorgen, daß keine toten Winkel entstehen, denn dort würden sich sonst elektrische Ladungen häufen.

Durch elektrostatische Ladungen entsteht beim Zerkleinern noch ein Nachteil: Sobald die Pulverfeinheit auf < 10 µm sinkt, ballen sich die Teilchen vielfach wieder zusammen, was eine gleichmäßige Mischung mit anderen Stoffen erschwert. Dieser Effekt fällt besonders auf, wenn die elektrostatisch agglomerierten Teilchen eine andere Farbe aufweisen.

33 Sicherheit und Normapparatur

Wenn ein Apparatsystem, beispielsweise eine Trockentrommel, in ihrer Ausführungs- und An-

wendungsform lange genug bekannt ist, wird versucht, eine Normeinheit zu bauen. Diese hat den großen Vorteil, daß zumindest nichts Wesentliches vergessen wird, denn an der Norm haben Ingenieure, Chemiker, Betriebs- und Werkstattmeister gemeinsam beraten, und die Pläne sind mehrfach kontrolliert und besprochen worden. Solche Normsysteme weisen auch eine höhere Sicherheitsstufe auf.

Zusammenfassung

Neben kurzen Darlegungen grundsätzlicher Sicherheitsanforderungen wurde anhand einer Reihe ausgewählter Beispiele gezeigt, nach welchen Gesichtspunkten sich die heutige chemische Industrie bezüglich Sicherheit ausrichtet. Außer unablässiger Ausbildung und Betreuung aller Mitarbeiterkategorien der wissenschaftlichen, technischen und teilweise auch der kaufmännischen Sektoren durch die Ausbildungsgruppe, die Verantwortlichen der einzelnen Bauten und der Sicherheitsbeauftragten versuchen vor allem Sicherheitskommissionen, auf oberer Führungsebene auftauchende Sicherheitsprobleme frühzeitig zu behandeln, unvollständig gelöste Sicherheitsfragen zu klären und einer besseren Lösung zuzuführen sowie Lehren aus vorgekommenen Unfällen zu ziehen. Wo irgend möglich werden sicherheitsrichtige materielle Zustände geschaffen, die eine geringere Unfallquote gewährleisten als das nicht stets garantierte sicherheitsrichtige Verhalten des Menschen.

Generell gilt: *Keine Arbeit beginnen oder weiterführen, wenn die Sicherheit nicht gewährleistet ist.*

Literaturzusammenstellung^β

1 Zeitschriften und andere Periodika über Sicherheit:

- 11 Schweizerische Blätter für Arbeitssicherheit, SUVA, Luzern
- 12 Sichere Chemiearbeit, Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Heidelberg^α
- 13 Illustrierte Zeitschrift für Arbeitsschutz, Ott, Thun
- 14 Berichte der Expertenkommission der Schweizerischen Chemischen Industrie

2 Jährlich bzw. zweijährlich erscheinende Schriften über Sicherheit:

- 21 Berichte über die Eidgenössische Fabrikinspektion und den Arbeitsärztlichen Dienst, BIGA, Sauerländer, Aarau
- 22 Technischer Jahresbericht 1963, Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Heidelberg
- 23 Unfallverhütungskalender, Ott, Thun

3 Arbeitsrecht:

- 31 Arbeit in den Fabriken, Vorschriften des Bundes, Bundeskanzlei, Bern 1954. Wird demnächst ersetzt durch:
- 32 Schweizerisches Arbeitsrecht, Bundeskanzlei, Bern 1965

4 Merkblätter über Sicherheit:

- 411 Verzeichnis über Drucksachen und Zeichnungen, die das Gebiet der Unfallverhütung und Berufskrankheiten betreffen, SUVA, Form. 1422, Luzern
- 412 Dito, Bβ, Heidelberg
- 413 Muster-Sicherheitsvorschriften für gewerbliche Anlagen, Internationales Arbeitsamt, Genf 1949 (deutsche Übersetzung: Bundesministerium für Arbeit, Bonn)
- 414 Führer durch die obligatorische Unfallversicherung, SUVA, Luzern
- 415 Sicher schaffen, sicher arbeiten, Merkblattzusammenstellung, SUVA, Luzern

^α Beachte speziell Nr. 10 (1964): Umgang mit Lösemittel.

^β B = Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Heidelberg.

- 416 SALVO, *Erfahrungsaustausch über Unfallverhütung*, Hartmann, Winterthur
 - 417 *Richtlinien zur Verhütung von Gefahren durch elektrostatische Aufladungen*, B, 1964
 - 418 *Richtlinien für elektrische Anlagen in explosionsgefährdeten Betriebsstätten*, B, 1964
 - 419 *Richtlinien zum Schutze gegen ionisierende Strahlen bei Verwendung und Lagerung offener radioaktiver Stoffe*, B, 1963. Ferner G 21, B, 1963
 - 420 *Umgang mit Sauerstoff*, A 9, B, 1964
 - 421 *Arbeiten mit Wasserstoffperoxid*, A 8, B, 1964
 - 422 *Arbeiten mit Natriumperoxid*, F 3, B, 1963
 - 423 *Organische Peroxide*, F 6, B, 1964
 - 424 *Umgang mit Tetrahydrofuran*, F 9, B, 1964
 - 425 *Arbeiten mit K- und Natriumchlorat*, F 10, B, 1964
 - 426 *Herstellung von pyrotechnischen Gegenständen*, S 2, B, 1962
 - 427 *Richtlinien für das Herstellen von sprengkräftiger Munition*, B, 1961
 - 428 *Richtlinien für das Entladen militärischer Sprengstoffe*, B, 1962
 - 429 *Arbeit in Zündholzfabriken*, A 24, B, 1952
 - 430 *Umgang mit Salpetersäure*, G 9, B, 1963
 - 431 *Umgang mit Aluminiumalkylverbindungen*, F 2, B, 1963
 - 432 *Arbeiten mit Natriummetall*, F 4, B, 1964
 - 433 *Arbeiten mit ätzenden Stoffen*, G 3, B, 1963
 - 434 *Umgang mit Ammoniak*, G 7, B, 1963
 - 435 *Entleeren von Säuren und Laugen aus Eisenbahnkesselwagen*, A 27, B, 1963
 - 436 *Arbeiten mit Formaldehyd*, B, 1964
 - 437 *Arbeiten mit Acetaldehyd*, F 8, B, 1963
 - 438 *Umgang mit Chlor*, G 8, B, 1963
 - 439 *Umgang mit Phosgen*, G 13, B, 1963
 - 440 *Arbeiten mit Fluorwasserstoff und Fluoriden*, G 19, B, 1963
 - 441 *Arbeiten mit Blausäure*, G 18, B, 1963
 - 442 *Arbeiten mit Phthalsäureanhydrid*, G 22, B, 1963
 - 443 *Arbeiten mit Phosphorsäureestern*, G 23, B, 1963
 - 444 *Arbeiten mit Dimethylsulfat*, G 16, B, 1963
 - 445 *Arbeiten mit Arsen und seinen Verbindungen*, G 1, B, 1962
 - 446 *Verhütung von Erkrankungen durch Arsenwasserstoff*, G 2, B, 1962
 - 447 *Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch Hg und seine Verbindungen*, G 6, B, 1964
 - 448 *Umgang mit Acrylnitril*, G 12, B, 1963
 - 449 *Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen*, G 4, B, 1963
 - 450 *Arbeit in Lack- und Farbenfabriken*, A 2, B, 1963
 - 451 *Arbeit in der Gummiindustrie*, A 16, B, 1963
 - 452 *Unfallgefahren und Unfallverhütung in Vulkanisierbetrieben*, A 26, B, 1963
 - 453 *Arbeiten in der Acetat-Faserindustrie*, A 20, B, 1952
 - 454 *Arbeiten in der Viskose-Industrie*, A 19, B, 1963
 - 455 *Verarbeitung von Polyester- und Epoxyharzen*, A 6, B, 1964
 - 456 *Arbeiten in der Seifen-, Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie*, A 14, B, 1954
 - 457 *Arbeit in der Steinkohlenteer-Industrie*, A 10, B, 1963
 - 458 *Arbeit in der Erdöl-Industrie*, A 12, B, 1964
 - 459 *Arbeit in der Karbid-Industrie*, A 7, B, 1964
 - 460 *Umgang mit Methanol*, 1963
 - 461 *Wer seine Gesundheit schätzt, schützt sich*, Merkblattzusammenstellung, Sulzer, Winterthur 1963
 - 462 *Kennfarben über Sicherheit, Signale, Rohrleitungen, Druckgasflaschen*, Expertenkommission der Schweizerischen Chemischen Industrie, 1960. Ferner Normen des Schweizerischen Vereins Maschinenindustrieller vsm 18 575, 1964 (Rohrleitungen)
 - 463 *Gefahrenkennzeichnung, Sicherheitsfarben und Sicherheitszeichen*, Deutsche Normen, DIN 4818, 1957
 - 464 *Interne Strahlenwarnzeichen*, *Atomwirtschaft* 5 (1960) 235
 - 465 *Arbeiten mit Phenol und Kresolen*, G 15, B, 1964
 - 466 *Gebrauch von Werkzeugen in explosionsgefährdeten Räumen*, A 4, B, 1964
 - 467 *Umgang mit Schwefelkohlenstoff*, A 17, B, 1960
- 5 *Bücher und Artikel über Sicherheit:*
- 511 RÜST und EBERT, *Unfälle beim chemischen Arbeiten*, Rascher, Zürich 1948
 - 512 ZAPP, *Verhüte Unfälle, lerne helfen*, Zapp, 1958
 - 513 GOTTSCHALK, *Handbuch der Unfallverhütung*, Ring, 1959
 - 514 BERTSCH, *Unfallverhütung*, Ott, Thun 1960
 - 515 BLUMRICH, SCHWARZ und WINGLER, *Unfallverhütung im chemischen Laboratorium*, Thieme, Stuttgart 1961
 - 516 GUGGER et al., *Sicherheit im Chemiebetrieb*, Econ, 1954
 - 517 PATTY, *Industrielle Hygiene und Toxikologie*, 1958
 - 518 SAX, *Handbook of Dangerous Materials*, Reinhold, 1963
 - 519 *Liste der gewerblichen Gifte*, Birkhäuser, 1943
 - 520 LOHS, *Synthetische Gifte*, Deutscher Militärverlag, E-Berlin 1963
 - 521 *Alphabetische Liste der Schädlingsbekämpfungsmittel und anderer giftiger Handelspräparate*, Eidgenössische Drucksachenzentrale, Bern 1958
 - 522 *The Prevention of Occupational Accidents*, OEEC, 1957
 - 523 KOCH, *Taschenbuch des Sicherheitsingenieurs*, Engel, W-Berlin 1958
 - 524 SCHLEICHL, *Brandlehre und Brandschutz*, Hütling, 1955
 - 525 SCHWARTZ, *Handbuch der Feuer- und Explosionsgefahr*, Schwann, Düsseldorf 1964
 - 526 *Fire Extinguishment and Fire Alarm Systems*, 1958
 - 527 SCHNEITER, *Die verfahrenstechnischen Aufgaben eines Betriebschemikers*, *technica* 9 (1963) 591
 - 528 GRANDJEAN, *Physiologische Arbeitsgestaltung*, Ott, Thun 1963
 - 529 Verband Schweizerischer Verzinkungsindustrieller, *Ein wertvoller Ratgeber für Dein persönliches Wohl*, 1957
 - 530 *Maximale Arbeitskonzentration gesundheitsschädlicher Stoffe* = MAK, Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung, Bonn 1963
 - 531 *Eigenschaften der gebräuchlichen Lösungsmittel, Betriebsstoffe und Gase*, SUVA und ETH, Materialprüfung, 1955
 - 532 GESSNER, *Die Beurteilung der Maßnahmen zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel*, *Gesundheit und Wohlfahrt* 1949, Heft 10, S. 33
 - 533 GLOCK, *Explosionsgefahren und Explosionsschutz in Betriebsstätten*, Verlag Chemie, 1961
 - 534 *Richtlinien für chemische Laboratorien*, B, 1961
 - 535 Preventing Static Electricity Fires, *Chem. Eng.* 1964 (Dez.) 24, 73; 1965 (Jan.) 1, 63; 1965 (Febr.) 3, 85
 - 536 Lit. 22, Heft 5 (1964) 35
 - 537 *Ergonomics for Industry* 1964, Heft 5, Stationary Office, London
 - 538 ISHIHARA, *Farbtest-Tafeln*, 14 oder 24 Tafeln, zu beziehen bei H. K. LEWIS, London, oder bei L. HARTMANN, 8401 Winterthur, Tel. (052) 25292
 - 539 H. FREYTAG, *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, 1965
 - 540 A. SHABICA, *Evaluating of Hazards in Chemical Processing*, *Chem. Eng. Progr.* 59 (1963) 57
- 6 *Filme über Sicherheit:*
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) 253670
 7. *Achtung, Augen auf!* Unfallverhütung in chemischen Betrieben, SUVA, Luzern, Tel. (041) 26211

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

Fluoreszenzlöschung von Stilben*

Summary

The quenching of the fluorescence of *trans*-stilbene in solution has been investigated. The quantum yield decreases strongly with increasing concentration of the solute (concentration quenching). On the other hand, the quenching effect of *cis*-stilbene and 1,1-diphenyl-ethylene is very small. These results lead to the suggestion that a dimerization in the first excited singlet state (cf.³) competes with the fluorescence emission.

An Lösungen von *trans*-Stilben läßt sich bereits bei Raumtemperatur eine strukturierte Fluoreszenzbande mit Schwerpunkt bei $\bar{\nu} = 28,65$ kK nachweisen, deren Intensität mit abnehmender Temperatur stark zunimmt¹. Die *cis*-Form zeigt erst in glasig erstarrten Lösungen bei tieferen Temperaturen eine Fluoreszenz²; bei Raumtemperatur tritt keine Emission auf, sicherlich als Folge der starken Verdrillung des Moleküls. – Mit der Fluoreszenz konkurrieren die photochemische *trans* $\rightleftharpoons$ *cis*-Isomerisation und die Photo-Dimerisation des *trans*-Stilbens. Um Aufschlüsse über den Mechanismus der letzten Reaktion (vgl. dazu die folgende Mitteilung³) zu erhalten, wurde die Fluoreszenzlöschung beim *trans*-Stilben untersucht. Als Apparatur diente der Fluoreszenzzusatz ZFM4 zum Spektralphotometer PMQ II von Zeiß.

Konzentrationslöschung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität I wurde aus Gründen der Löslichkeit in Benzol untersucht. Die Anregung erfolgte bei 15°C mit der Hg-Linie 3132 Å unter 30° zur Normalen der Küvettenoberfläche, die Messung der Fluoreszenz unter 60° dazu am Fluoreszenzmaximum bei $\bar{\nu} = 28,65$ kK gegen β -Naphthol als Standard.

Man beobachtet eine starke Löschung mit zunehmender Konzentration (Abb.1, Kurve A). Nach hohen Konzentrationen ist die Kurve durch die Sättigungskonzentration begrenzt. Die Halbwertskonzentration beträgt $c_{1/2} = 0,38$ Mol/l. In dem gemessenen Bereich läßt sich der Verlauf der experimentell ermittelten Kurve sowohl durch die hyperbolische (I) als auch die exponentielle (II) Löschformel⁴ noch gut wiedergeben:

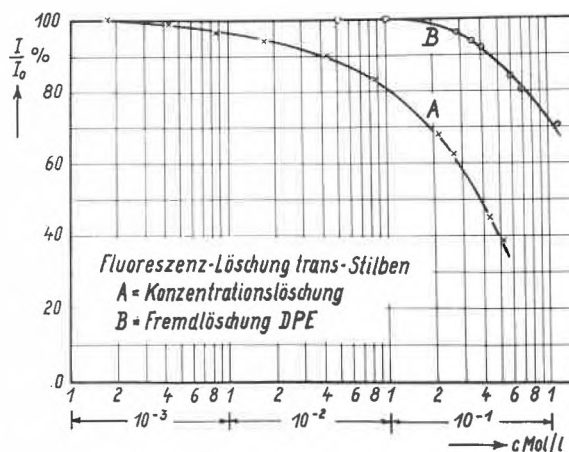


Abb. 1. Fluoreszenzlöschung von *trans*-Stilben in Benzol. Kurve A: Konzentrationslöschung; Kurve B: Fremdlöschung durch Zusatz von 1,1-Diphenyl-äthylen

$$(I) \quad I = \frac{I_0}{1 + 2,6 \cdot c_1} \quad (II) \quad I = I_0 e^{-1,8 \cdot c_1}$$

Die Form des Fluoreszenzspektrums ändert sich nicht mit der Konzentration, selbst wenn die Konzentration des *trans*-Stilbens c_1 über zweieinhalb Zehnerpotenzen variiert wird. Da sich auch in dem der Messung zugänglichen Konzentrationsbereich das Absorptionsspektrum als konzentrationsunabhängig erweist (vgl. auch SMAKULA⁵), dürfte für die Konzentrationslöschung des *trans*-Stilbens ein dynamischer Löschmechanismus verantwortlich sein.

Fremdlöschung, *cis*-Stilben. Für das photochemische Verhalten des Stilbens erschien die Klärung der Frage wichtig, ob analog zur Konzentrationslöschung des *trans*-Stilbens auch die fluoreszenzunfähigen *cis*-Moleküle löschen. Die Aufnahmetechnik war die gleiche wie oben. Die Konzentration der *trans*-Form wurde mit $c_1 = 1,68 \cdot 10^{-3}$ Mol/l konstant gehalten; dies entspricht einem Wert, bei dem noch keine Konzentrationslöschung auftritt (vgl. Abb.1, Kurve A). Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration des zugesetzten *cis*-Stilbens c_c zeigt Abb. 2 (ausgezogene Kurve). Die ermittelte Kurve $I/I_0 = f(c)$ stellt keine Löschkurve im eigentlichen Sinne dar, da *cis*-Stilben selbst das Er-

* Eingegangen am 20. August 1965.

¹ R.H.DYCK und D.S.McCLURE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2336.

² H.STEGEMEYER und H.-H.PERKAMPUS, *Z. physik. Chem.* 39 (1963) 125; F.AURICH, M.HAUSER, E.LIPPERT und H.STEGEMEYER, *ibid.* 42 (1964) 123.

³ H.STEGEMEYER, *Chimia* 19 (1965) 536.

⁴ T.FÖRSTER, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Göttingen 1951, S. 197.

⁵ A.SMAKULA, *Z. physik. Chem. B* 25 (1934) 90.

regerlicht absorbiert und dadurch eine optische Filterwirkung ausübt. Man kann jedoch eine Beziehung ableiten⁶, welche die Abnahme der relativen Fluoreszenzintensität I/I_0 infolge der Filterwirkung des *cis*-Stilbens wiedergibt:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_c}{\epsilon_t \epsilon_i} \cdot c_c}$$

Die ermittelte Formel ist identisch mit der für den Fall einer Löschung infolge Bildung von Doppelmolekülen abgeleiteten Beziehung⁷ und gleicht der hyperbolischen Löschformel. Die mit dem Extinktionskoeffizienten für 3132 Å $\epsilon_c = 2680$, $\epsilon_t = 19090 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $c_i = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ berechnete Kurve $I/I_0 = f(c_c)$ ist als gebrochene Linie in Abb. 2 dargestellt. Die experimentell ermittelte, ausgezogene Kurve ist etwas mehr abgeflacht, folgt aber in großen Zügen dem berechneten Verlauf.

Das Ergebnis zeigt, daß zumindest keine starke Fremdlöschung durch *cis*-Stilben verursacht wird. Es läßt sich

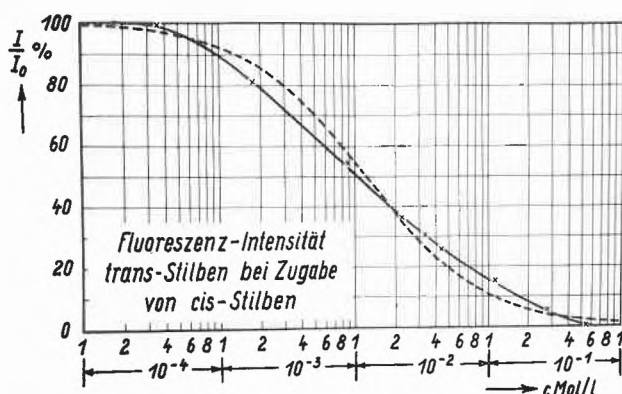


Abb. 2. Fluoreszenzintensität von *trans*-Stilben als Funktion der Konzentration von zugesetztem *cis*-Stilben

⁶ H. STEGEMEYER, Dissertation, Hannover 1961.

⁷ Vgl. Zitat 4, S. 246.

nicht sicher entscheiden, ob bei hohen Konzentrationen an *cis*-Stilben eine Löschung eintritt, da mit zunehmender Konzentration die gemessenen Lichtströme sehr klein und damit der relative Fehler groß wird.

Die Form des Fluoreszenzspektrums wird durch Zusatz von *cis*-Stilben nicht verändert.

Fremdlöschung, 1,1-Diphenyl-äthylen. Da diese Verbindung bei 3132 Å praktisch nicht absorbiert, ergibt sich die Möglichkeit, die Fremdlöschung von *trans*-Stilben durch eine in ihrer Elektronenstruktur ähnliche Verbindung zu untersuchen.

Meßtechnisch wurde genau so vorgegangen wie bei den Untersuchungen mit *cis*-Stilben. c_i blieb mit $1,68 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ konstant. Die Konzentration an 1,1-Diphenyl-äthylen wurde von 0,05 bis 1,14 Mol/l variiert. Die ermittelte Löschkurve zeigt Abb. 1, Kurve B. Erst ab etwa 0,3 Mol/l tritt ein gewisser Abfall der Fluoreszenzintensität ein. Nähert man die experimentelle Kurve durch die hyperbolische Löschformel an, so ergibt sich die Konstante zu $k = 0,33$. Die Halbwertskonzentration ermittelt sich daraus zu $c_{1/2} = 3,0 \text{ Mol/l}$. Wenn man bedenkt, daß sich für die homogene, flüssige Phase beim 1,1-Diphenyl-äthylen formell eine Konzentration von 5,7 Mol/l ergibt, so sieht man, daß der beobachtete Löscheffekt bereits zur Lösungsmittel-Löschung zu zählen ist. Auch bei höchsten Konzentrationen an 1,1-Diphenyl-äthylen wird die Gestalt des Fluoreszenzspektrums vom *trans*-Stilben nicht geändert.

Die Fluoreszenzlöschung von *trans*-Stilben kommt nach diesen Ergebnissen offenbar durch Stoßwechselwirkung eines angeregten Moleküls mit einem anderen (nicht angeregten) *trans*-Molekül zustande, so daß die photochemische Bildung eines stabilen Stilben-Dimeren über den angeregten Singulettzustand verlaufen könnte.

H. STEGEMEYER

II. Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin (DDR)

Zur Photo-Dimerisation des Stilbens*

Summary

Formation of 1.2.3.4-tetraphenyl-cyclobutane by photochemical dimerization of stilbene only occurs when starting from the *trans*-form. It has been shown that the absence of dimerization of the *cis*-isomer even in the pure liquid phase is caused by the very small lifetime of this molecule in the first excited singlet state. In the crystal state *trans*-stilbene in contrast to *trans*-cinnamic acid does not formate a photo-

dimer for the distance between the ethylene bonds of two molecules in the unit cell exceeds the critical value of 4.0 Å.

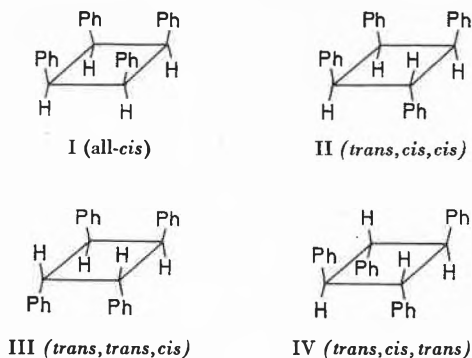
I

Das als 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclobutan identifizierte^{1,2} Photo-Dimere des Stilbens kann prinzipiell in vier Raumisomeren vorliegen (Ph = Phenylrest):

¹ J.D. FULTON, *Brit. J. Pharmacol.* 3 (1948) 75; J.D. FULTON und J.D. DUNITZ, *Nature* 160 (1947) 161.

² M. PAILER und U. MÜLLER, *Mh. Chem.* 79 (1948) 615.

* Eingegangen am 20. August 1965.



An Hand von Dreiding-Stereomodellen³ ist ersichtlich, daß nur die Konfigurationen III und IV sterisch möglich sind. In I und II treten in jeder möglichen Stellung der Phenylringe zueinander stets Abstände zwischen irgendwelchen nichtgebundenen Atomen auf, die geringer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome. III bildet sich als Hauptprodukt (F 163°C) bei der UV-Bestrahlung in Benzollösung, wie röntgenographisch gezeigt worden ist¹. Das gleichzeitig in geringer Menge anfallende Isomere vom F 149°C besitzt möglicherweise die Konfiguration IV¹.

II

Seit langer Zeit ist bekannt, daß sich das Dimere des Stilbens bei Bestrahlen der *trans*-Form in Lösung bildet. Die Frage, ob auch die *cis*-Form zur Photo-Dimerisation fähig ist, dürfte im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse sein. Es zeigte sich⁴, daß *cis*-Stilben selbst in reiner, flüssiger Phase (entsprechend einer maximal erreichbaren Konzentration von 5,7 Mol/l) im Temperaturbereich von 25 bis 100°C selbst bei extrem langen Bestrahlungszeiten kein Dimeres bildet. Erst nachdem *trans*-Stilben in größerer Konzentration entstanden war, trat eine Dimerisation ein, wie im IR-Spektrum am Auftreten der aliphatischen C-H-Valenzschwingung des Vierrings bei 2890 k beobachtet werden konnte.

Die in der vorstehenden Arbeit⁵ beschriebene, starke Konzentrationslöschung der Fluoreszenz des *trans*-Stilbens legt den Schluß nahe, daß eine Dimerisation unter Beteiligung des ersten angeregten Singulettzustandes S_1^* als Konkurrenzreaktion zur Fluoreszenzemission erfolgt, wie dies für Anthracen gezeigt worden ist⁶. Auf Grund neuerer Erkenntnisse über den Mechanismus der photochemischen *cis-trans*-Umlagerung^{7,8,9} ist eine Dimerisation in einem Triplettzustand auszuschließen: Anderenfalls müßte auch von der *cis*-Form ausgehend

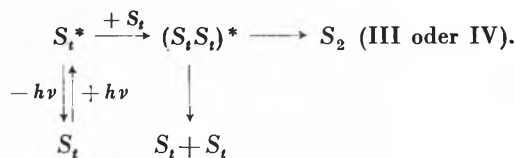
das gleiche Dimere gebildet werden, da beide Isomere einen einheitlichen Triplettzustand besitzen oder sich in diesem Zustand zumindest sehr schnell ineinander umwandeln.

Sterische Gründe können allein nicht bestimmend sein für das Fehlen einer Dimerisierung der *cis*-Form, da sich aus zwei *cis*-Molekülen unter Erhaltung der räumlichen Anordnung ihrer Phenylringe im angeregten Singulettzustand auch die stabile Konfiguration III bilden kann. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Stilben-Isomeren läßt sich aber durch die verschiedene Lebensdauer im ersten angeregten Singulettzustand wie folgt erklären.

Die mittlere Lebensdauer eines fluoreszenzfähigen Moleküls in Lösung beträgt im ersten angeregten Singulettzustand S_1^* im allgemeinen $\tau = 10^{-8}$ sec¹³. Da beim *trans*-Stilben als Konkurrenzreaktion noch die Photo-Isomerisation in S_1^* angreift, ist τ für dieses Molekül etwas kleiner anzusetzen, etwa mit 10^{-9} sec. Während dieser Lebensdauer kann ein angeregtes *trans*-Molekül in Lösung nach der Smoluchowski-Gleichung¹⁰

$$\Delta x = \sqrt{2D\tau}$$

im Mittel einen Weg von $\Delta x = 14 \text{ \AA}$ zurücklegen, wenn man den Diffusionskoeffizienten zu $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ annimmt¹⁰. Der berechnete Weg fällt in die Größenordnung des mittleren Abstandes zweier *trans*-Moleküle in konzentrierten Lösungen (bei 0,1 Mol/l etwa 20 Å). Also besitzt ein angeregtes Molekül eine reelle Chance, während seiner Lebensdauer mit einem andern, nicht angeregten Stilbenmolekül zusammenzustößen und nach dem bekannten Schema⁶ ein stabiles Cyclobutan-Derivat (S_2) zu bilden:



Beim *cis*-Stilben ist die Lebensdauer τ des ersten angeregten Singulettzustandes S_1^* bei Raumtemperatur gegenüber der *trans*-Form erheblich verkürzt. Das folgt daraus, daß das Elektronenabsorptionsspektrum der *cis*-Form keine Schwingungseinstruktur besitzt und eine Fluoreszenz erst bei sehr tiefen Temperaturen auftritt¹¹. Ferner ist beim Stilben und seinen Derivaten die Quantenausbeute der Photo-Isomerisation für die *cis* → *trans*-Richtung im Gegensatz zur *trans* → *cis*-Umlagerung unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels¹². Die Lebensdauer von S_1^* muß also kleiner sein als die

³ Hersteller: W. Büchi, Glasapparatefabrik, Flawil (Schweiz).

⁴ H. STEGEMEYER, Dissertation, Hannover 1961.

⁵ H. STEGEMEYER, *Chimia* 19 (1965) 535.

⁶ T. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 716.

⁷ H. STEGEMEYER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2555.

⁸ S. MALKIN und ERNST FISCHER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2482, 68 (1964) 1153.

⁹ G. S. HAMMOND und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3197.

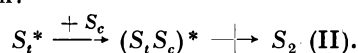
¹⁰ Vgl. z.B. W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York 1951, S. 25, 27.

¹¹ H. STEGEMEYER und H.-H. PERKAMPUS, *Z. physik. Chem.* 39 (1963) 125; F. AURICH, M. HAUSER, E. LIPPERT und H. STEGEMEYER, *ibid.* 42 (1964) 123.

¹² D. SCHULTE-FROHLINDE, H. BLUME und H. GÜSTEN, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2486.

Relaxationszeit für eine Dipolorientierung, deren untere Grenze für die untersuchten Lösungsmittel¹² bei Raumtemperatur etwas oberhalb 10^{-12} sec liegt (z. B. Methanol $1,3 \cdot 10^{-12}$ sec¹³). Setzt man daher als obere Grenze der Lebensdauer $\tau = 10^{-12}$ sec, so folgt nach der Smoluchowski-Gleichung $\bar{\Delta x} = 0,5 \text{ \AA}$. Der Weg, den ein angeregtes *cis*-Molekül im Mittel vor seiner Desaktivierung zurücklegen kann, ist also um wenigstens eine Zehnerpotenz kleiner als der mittlere Molekülabstand von $5 \text{ \AA}$, den man für flüssiges *cis*-Stilben bei Raumtemperatur berechnet. Man kann somit schließen, daß ein Ausbleiben der Photo-Dimerisation beim *cis*-Stilben eine Folge der verkürzten Lebensdauer im ersten angeregten Singulettzustand ist.

Zu diskutieren bleibt noch eine gemischte Dimerisation. In einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-Stilben, das sich bei der Bestrahlung in Lösung sehr rasch bildet, könnte ein nicht angeregtes *cis*-Molekül (S_c) die Rolle des Stoßpartners eines angeregten *trans*-Moleküls (S_t^*) übernehmen:



Wie in der vorstehenden Arbeit⁵ gezeigt worden ist, wird die Fluoreszenz von *trans*-Stilben sehr wahrscheinlich nicht oder zumindest nicht stark durch Zusatz von *cis*-Stilben gelöscht, so daß die Bildung eines angeregten Dimeren ($S_t S_c$)* nicht erheblich mit der Fluoreszenzemission der *trans*-Form konkurriert. Darüber hinaus ist die Stabilisierung von ($S_t S_c$)* zu einem Cyclobutan-Derivat aus folgendem Grunde auszuschließen: Da eine Isomerisation im angeregten Singulettzustand S^* wegen der hohen Potentialschwelle von 40 kcal/Mol ¹⁴ nicht stattfinden kann, dürfte die räumliche Anordnung der Phenylringe beider Stoßpartner während des Stoßprozesses ungeändert bleiben. Also käme bei einer gemischten Dimerisation nur die Ausbildung eines Vierlings mit einer *trans, cis, cis*-Anordnung der Phenylringe in Frage (Konfiguration II), die aber aus sterischen Gründen nicht stabil ist.

III

Bestrahlt man einen dünnen Kristallfilm von *trans*-Stilben mit UV-Licht, so ist auch nach sehr langen Be-

strahlungszeiten kein Photo-Dimeres mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisbar. Weiterhin tritt im Kristallzustand eine photochemische Umlagerung in die *cis*-Form nicht ein.

Um das Ausbleiben der Photo-Dimerisation im festen Zustand zu verstehen, sei die Kristallstrukturanalyse des *trans*-Stilbens von ROBERTSON und WOODWARD¹⁵ herangezogen. Von den vier Molekülen in der Einheitszelle liegen je zwei (an den Gitterplätzen 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ bzw. 00 $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) sterisch günstig, d. h. ihre Molekülebenen und die Achsen ihrer Äthylenbindungen liegen parallel zueinander, so daß eine Dimerisation ohne vorherige Molekülrotation erfolgen könnte. Den zwischenmolekularen Abstand der Schwerpunkte der Äthylenbindungen berechnet man aus den Abmessungen der Elementarzelle zu $6,80 \text{ \AA}$. Da der Wirkungsradius eines C-Atoms in Äthylenbindung senkrecht zur Bindungsebene $1,6 \text{ \AA}$ beträgt¹⁶, ist ersichtlich, daß der Abstand zweier nächster Nachbarn im Gitter viel zu groß für eine Wechselwirkung auch im angeregten Zustand ist.

Im Kristallgitter der α -*trans*-Zimtsäure beträgt der Abstand zweier benachbarter Äthylenbindungen dagegen nur $3,50 \text{ \AA}$ ¹⁷. Diese Verbindung bildet auch im Kristallzustand ein Photo-Dimeres (α -Truxillsäure). In neuerer Zeit konnte COHEN¹⁸ durch Kristallstrukturanalysen einer Reihe von *trans*-Zimtsäure-Derivaten nachweisen, daß nur dann eine Photo-Dimerisation im festen Zustand eintritt, wenn der Abstand der Äthylenbindungen im Gitter kleiner als $4,0 \text{ \AA}$ ist. Die Beobachtung am *trans*-Stilben paßt sich gut in diesen Rahmen ein.

H. STEGEMEYER

II. Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin (D B R)

¹³ ERICH FISCHER, *Z. Naturforsch.* 4a (1949) 707.

¹⁴ R. H. DYCK und D. S. McCURE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2326.

¹⁵ J. M. ROBERTSON und I. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 162 (1937) 568.

¹⁶ H. A. STUART, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1952, S. 99.

¹⁷ E. D. EAMES und G. DONNAY, *Z. Kristallogr.* 111 (1959) 368.

¹⁸ M. D. COHEN, *Invited Lecture of the International Symposium on Organic Photochemistry, Strasbourg 1964*, Butterworth & Co., London, to be published.

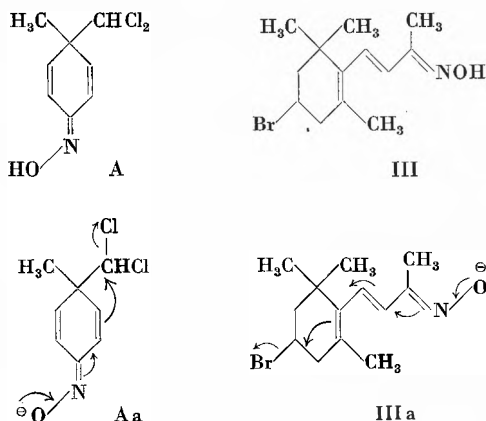
Alkali-induzierte Elimination von HBr in 5-Brom- β -jonon-Derivaten*

Vor mehreren Jahren hatten wir mit der Umwandlung des 4-Dichlormethyl-4-methyl-2,5-cyclohexadienonoxims (A) in 4-Methyltropon-oxim ein Beispiel einer intramolekularen SN-Alkylierung der β -Stellung eines konjugiert-ungesättigten Enon-Systems via dessen Oxim beschrieben¹. Damit war auf einen für synthetische

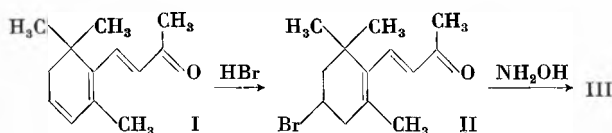
Zwecke sehr nützlichen Unterschied in der nucleophilen Reaktivität der β -Stellung in α, β -ungesättigten Enon-Systemen und den entsprechenden Oximen hingewiesen worden. Während die Dichlormethyl-Gruppierung des 4-Dichlormethyl-4-methyl-2,5-cyclohexadienons unter milden alkalischen Bedingungen solvolytisch praktisch inert ist, läuft im entsprechenden Oxim A eine Reaktionsfolge ab, deren Auslösung im Sinne des Formelbildes Aa zu interpretieren ist.

* Eingegangen am 7. September 1965.

¹ J. SCHREIBER, M. PESARO, W. LEIMGRUBER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2103.



In der vorliegenden Kurzmitteilung möchten wir einige in diesen Zusammenhang gehörende Erfahrungen nachtragen, die wir bei dem zu (A) analogen Fall des 5-Brom- β -jonon-oxims III gemacht hatten. Das Verhalten dieser Verbindung unter Bedingungen der alkalisch induzierten Elimination von HBr (vgl. IIIa) hatte uns im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Versuchen zur Darstellung bizyklischer Jonon-Isomerer des Typs X interessiert². Die bereits mehrere Jahre zurückliegenden Versuche haben insofern orientierenden Charakter, als verschiedene der dabei aufgetretenen Probleme, wie die Optimalisierung von Reaktionsbedingungen und Trennoperationen, sowie vor allem die zahlreichen stereochemischen Fragen ununtersucht geblieben sind.



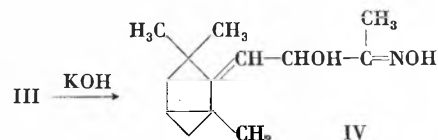
10,0 g 4,5-Dehydro- β -jonon (I)³ in 90 ml Eisessig wurden in einem Guß bei 15° mit 200 ml 33prozentigem HBr/CH₃COOH versetzt, das Gemisch genau 3,5 min im Eisbad stehen gelassen, dann auf etwa 1 Liter Eiswasser gegossen und mit Pentan ausgeschüttelt → 13,0 g Rohprodukt, kristallisiert aus Pentan → 5,82 g 5-Brom- β -jonon (II), Smp. 53°; C₁₃H₁₈OBr gef. C 57,46 / H 6,91 / Br 29,36%; ber. C 57,57 / H 7,06 / Br 29,47%; UV: λ_{max} = 291 m μ (4,0); 220 m μ (3,9); IR: 1610, 1670, 1685^{sch} cm⁻¹. Sehr leicht zersetzlich bei Raumtemperatur, haltbar bei -10°.

5-Brom- β -jonon-oxim (III): Durch Umsetzung von II mit Hydroxylaminacetat in Äthanol bei Raumtemperatur $\rightarrow$ 90% III, Smp. 123° (aus Äther-Petroläther), $C_{13}H_{20}NOBr$ gef. C 54,42 / H 7,15 / N 4,88 / Br 28,08%; ber. C 54,55 / H 7,04 / N 4,90 / Br 27,92%; UV: $\lambda_{max} = 266 m\mu$ (4,1), $233_{Sch} m\mu$ (4,0); IR: 3610/3200–3300, 1610–1640 cm^{-1} .

UV-Vergleichswerte: β -Jonon: $\lambda_{max} = 296 \text{ m}\mu (4,0)$, $220 \text{ m}\mu (3,8)$; β -Jonon-Oxim: $270 \text{ m}\mu (4,0)$, $229 \text{ m}\mu (3,9)$.

² Vgl. Dorothee Felix, Diss. ETH 1959; R. Darms, Diplomarbeit ETH, 1959.

³ Dargestellt nach H. B. HENBEST (*J. Chem. Soc.* 1951, 1074) durch Bromierung von β -Jonon mit N-Brom-succinimid, Behandlung mit Diäthylanilin, Überführung in das Phenylsemicarbazon (Smp. 145°) und Rückspaltung mit Brenztraubensäure; Sdp. 0,06 Torr = 86–88°, $n_D^{23} = 1,5510$, $\lambda_{max} = 347 \text{ m}\mu$ (3,9), 226 m μ (3,7).

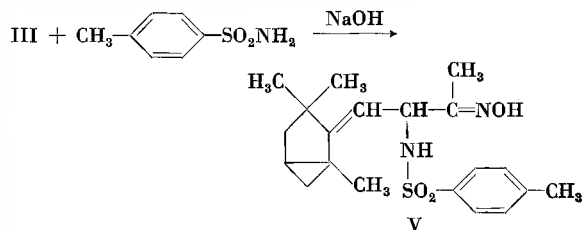


545 mg 5-Brom- β -jono α -oxim (III) wurden in einer Lösung von 560 mg KOH in 56 ml Wasser-Dioxan (1 : 1) während 45 min unter N₂ unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther $\rightarrow$ 360 mg bromfreies Rohprodukt⁴, chromatographiert an der 50fachen Menge Silicagel $\rightarrow$ Eluate A (91 mg, Benzol), B (122 mg, Benzol-Äther 4 : 1) und C (49 mg, Benzol-Äther 1 : 1). Aus B nach nochmaliger Chromatographie an Silicagel $\rightarrow$ 77 mg IV, Smp. 106 $^{\circ}$ (aus Äther-Petroläther) C₁₃H₂₁NO₂ gef. C 69,96 / H 9,52 / N 6,37 / H_{akt} 0,88%; ber. C 69,91 / H 9,48 / N 6,27 / 2 H_{akt} 0,90%, UV: log ϵ _{217 m μ} = 4,0; IR: 3570/3300, 1660 cm⁻¹.

Aus Eluat A eines analog durchgeführten Ansatzes wurde in etwa 7% Ausbeute (bez. III) ein Destillat mit den Eigenschaften des erst in einer späteren Stufe rein isolierten Aldehydgemisches VII (vgl. unten) erhalten [Sdp._{0,03 Torr} $\sim 70^\circ$; $\lambda_{max} = 266 \text{ m}\mu$ (4,0); $\bar{\nu}$ (C=O/C=C) 1675/1635 cm^{-1}].

Aus einem Teil des Eluates C des oben beschriebenen Ansatzes wurden nach Sublimation bei 60°/0,001 Torr geringe Mengen eines kristallisierten (Smp. 90°), in Lösung sehr zersetzlichen Produktes isoliert ($\lambda_{\max}$ 312 m μ (3,6); IR: keine OH-Bande; u. a. 1588 und 1512 cm⁻¹), das nicht weiter untersucht wurde.

Die zum Vergleich durchgeführte alkalische Behandlung des 5-Brom- β -jonons (II) unter gleichen Reaktionsbedingungen führte zu einem in 80% Ausbeute isolierten Reaktionsprodukt mit dem UV-Spektrum des 4,5-Dehydro- β -jonons: $\lambda_{\max} = 346 \text{ m}\mu$ (4,0), $226 \text{ m}\mu$ (3,8). Behandlung des Oxims III mit KOH in H_2O /Dioxan bei Raumtemperatur während 16 h ergab hauptsächlich Ausgangsmaterial.

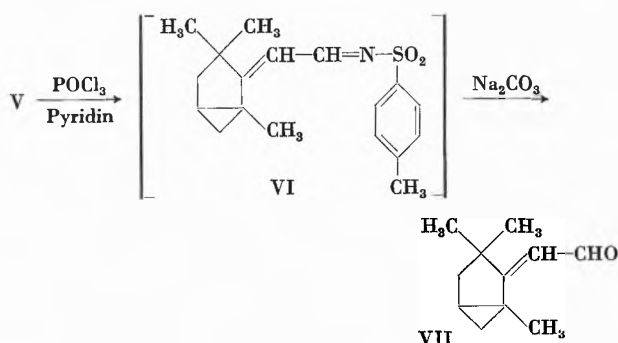


Eine Lösung von 4,70 g (16,5 m Mol) 5-Brom- β -jonon-oxim (III), 28,2 g (177 m Mol) *p*-Toluolsulfonamid und 159 ml 1-N NaOH in 305 ml Dioxan wurde während 1 1/4 h unter N₂ am Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde auf 1 kg Eiswasser gegossen, je zweimal mit Petroläther und Äther ausgeschüttelt, die beiden Auszüge je zweimal mit eiskalter 1-N NaOH und dann mit H₂O gewaschen $\rightarrow$ 3,74 g Ätherauszug + 1,52 g Petrolätherauszug. Aus ersterem durch Kristallisation aus Äther-Petroläther $\rightarrow$ 1,72 g farblos kristallisiertes Material Smp. 134–135°, umkristallisiert $\rightarrow$ 1,24 g, Smp. 140–141° (a) und 141 mg, Smp. 151–153° (b) aus Mutterlauge; analysiert und charakterisiert nach je zweimaliger Umkristallisation aus Äther-Petroläther: a: Smp. 141–142°; C₂₀H₂₈O₃N₃S gef. C 63,96 / H 7,62 / N 7,31 / S 8,55%; ber. C 63,81 / H 7,50 / N 7,44 / S 8,52%; UV: $\lambda_{max} = 226 m\mu$ (4,2), 265 m μ (2,7); IR: u. a. 3590, 3200–3400, 1660, 1600, 1160 cm⁻¹. b: Smp. 160–161°, gef. C 63,57 / H 7,46 / N 7,54 / S 8,57%; UV- und IR-Spektrum nicht signifikant verschieden von den Spektren von Kristalliat a; Smp. der Mischprobe mit Kristalliat a: $> 141^\circ$.

⁴ UV: flaches Absorptionsmaximum um 280 m μ ($\sim 3,5$), $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} \sim 3,8$. Zum Vergleich: 4,5-Dehydro- β -jonon-oxim $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ m}\mu$ (3,9), 237 m μ (3,9), praktisch unverändert nach Behandlung unter den bei III $\rightarrow$ IV angewandten Reaktionsbedingungen.

Die Mutterlauge des Ätherauszugs wurde an der 60fachen Menge Silicagel chromatographiert; Benzol-Äther (9 : 1) eluierte 670 mg kristallisiertes Va, b-Gemisch. Durch Chromatographie des Petrolätherauszugs an Silicagel ließen sich keine kristallisierenden oder einheitlichen Fraktionen gewinnen.

Die Versuche der alkalischen Behandlung von III in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonamid sind im Hinblick auf die Möglichkeit durchgeführt worden, daß letztere Verbindung mit der Nitrosogruppe der als Primärprodukt der alkalisch induzierten HBr-Elimination (vgl. IIIa) anzunehmenden Nitroso-Verbindung kondensiert. Die aus einer solchen Kondensation erwarteten Folgeprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Die Konstitution V der stereoisomeren Reaktionsprodukte a und b folgt aus der nachfolgend beschriebenen Überführung in den Aldehyd VII.



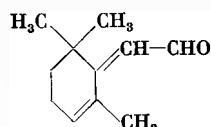
1,40 g Kristallinat Va (4,3 m Mol; Smp. 141°) wurden mit 1,02 ml (12,1 m Mol) POCl₃ in 95 ml Pyridin während 45 h bei etwa 4° stehen gelassen. Die Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther lieferte 1,072 g Rohprodukt, welches an der 60fachen Menge Silicagel chromatographiert wurde. Petroläther-Benzol (1 : 1 und 3 : 7) eluierten 862 mg flüssiges Fragmentierungsprodukt VI ($\lambda_{\max}$ = 304 m μ (4,3), 222 m μ (4,0); IR: keine Bande in der OH/NH-Region, Banden u. a. bei 1615, 1565, 1155, 1090 cm⁻¹), das man direkt der Hydrolyse unterwarf. Hierzu wurde in 170 ml Dioxan gelöst, mit 70 ml einer Sodalösung von pH 8 versetzt und 3 h unter N₂ am Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung mit Eiswasser/Petroläther lieferte 383 mg eines farblosen Destillats mit folgenden Eigenschaften: Sdp._{0,05 Torr} ~ 70°, n_D^{19} = 1,5090, Retentionsindizes⁵ I_{190}^A = 1239/1314 (im Verhältnis 4 : 1); C₁₁H₁₆O gef. C 80,34 / H 9,61%; ber. C 80,44 / H 9,83%; UV⁶: $\lambda_{\max}$ = 266 m μ (4,1); IR: $\bar{\nu}$ (C=O/C=C) 1670/1630 cm⁻¹.

Phenylsemicarbazon: Smp. 176° aus Äther-Petroläther; $\lambda_{\max}$ = 237 m μ (4,2), 294 m μ (4,6); C₁₈H₂₃ON₃ gef. C 72,56 / H 7,99 / N 14,16%; ber. C 72,69 / H 7,80 / N 14,13%.

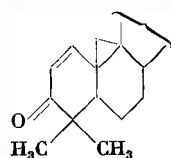
Ein nach Abschluß der Arbeit aufgenommenes NMR-Spektrum des Aldehyds bestätigte dessen Konstitution VII und das Vorliegen der beiden möglichen geometrischen Isomeren im Verhältnis von etwa 4 : 1; δ = 0,5 bis 0,7 (m/l Cyclopropyl-H),

⁵ E. Kováts, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915; *Z. anal. Chem.* 181 (1961) 351.

⁶ UV-Vergleichswerte:

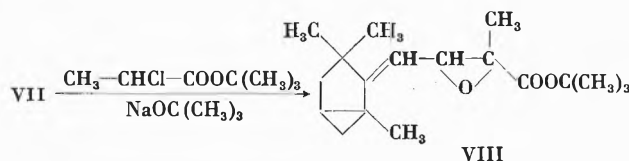


$\lambda_{\max}$ = 278 m μ (4,2);
O. ISLER, M. MONTAVON, R. RUEGG
und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39
(1956) 259.



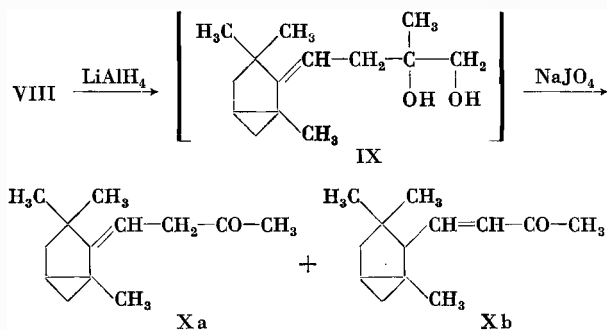
$\lambda_{\max}$ = 269 m μ (3,9);
D. S. IRVINE, J. A. HENRY und
F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.* 1955,
1316.

1,09/1,22/1,62 (3s/3CH₃, isomere CH₃-Singlette mit etwa 1/4 der Intensität bei δ = 1,31/1,37/1,45), Multiplett-Untergrund 0,9 bis 2,3, entsprechend 4H, 5,64 (d/J = 8 cps/C=CH-, isomeres Dublett bei δ = 5,77 mit etwa 1/4 der Intensität), 10,16 (d/J = 8 cps/-CH=O) (p.p.m. in CCl₄).



685 mg (4,18 m Mol) des Destillats VII wurden mit 1,503 g (9,95 m Mol) α -Chlor-propionsäure-tert.-butylester gemischt, auf -50° gekühlt und unter N₂ mit 840 mg (8,75 m Mol) Natrium-tert.-butylat versetzt. Innert 16 h ließ man auf 0° steigen, und anschließend erhitze man 1,5 h auf 90°. Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther und Destillation des Rohprodukts am Hochvakuum lieferte 840 mg eines leicht gelblichen Destillats (VIII) mit folgenden Eigenschaften: Sdp._{0,1 Torr} ~ 140°, UV: $\log \epsilon$ 220 m μ = 4,1; IR: $\bar{\nu}$ (C=O) 1725 (1737^{Sch}) cm⁻¹. C₁₈H₂₈O₃ gef. C 73,88 / H 9,58%; ber. C 73,93 / H 9,65%.

Folgende Versuche, das Destillat VIII direkt in das Keton-gemisch X überzuführen, führten zu Verharzung: Pyrolyse bei 200° während 1 h, Erhitzen mit LiJ in sym.-Collidin auf 150° während 2 h.



660 mg (2,26 m Mol) des Destillats VIII wurden mit 520 mg (13,7 m Mol) LiAlH₄ in 10 ml Äther unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung mit wässriger Seignette-Salz-Lösung lieferte → 468 mg rohes Diol IX, das direkt zur Spaltung mit Natriumperjodat verwendet wurde. In einem anderen Ansatz war das Produkt zur Analyse destilliert worden: Sdp._{0,01 Torr} ~ 140°; C₁₄H₂₄O₂ gef. C 74,95 / H 10,68%; ber. C 74,95 / H 10,78%; $\log \epsilon$ 220 m μ 3,6; $\bar{\nu}$ (OH) 3580/3400 cm⁻¹.

Zu einer Lösung von 422 mg (1,88 m Mol) rohem Diol IX in 24 ml Äthanol wurde eine Lösung von 442 mg (2,07 m Mol) NaJO₄ in 4,1 ml H₂O zugetropft → Niederschlag von Natrium-jodat. Nach 16stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde mit Wasser/Äther aufgearbeitet und das Rohprodukt (309 mg) bei 0,005 Torr destilliert → 279 mg (78%) farbloses Destillat, Sdp._{0,005 Torr} ~ 100°, UV: $\log \epsilon$ 220 m μ = 3,7, λ_{Sch} = 235 m μ (3,6); IR: $\bar{\nu}$ (C=O/C=C) 1708/1665/1620 cm⁻¹, keine Bande in der $\bar{\nu}$ (OH)-Region. Versuche zur Auftrennung dieses Gemisches von Xa- und Xb-Isomeren (Verhältnis etwa 2 : 1) durch Chromatographie an der 100fachen Menge Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II) führte zu einer spektroskopisch ersichtlichen Anreicherung der α,β - bzw. β,γ -ungesättigten Isomeren, jedoch nicht zu einer sauberen Trennung.

C₁₃H₂₀O gef. C 81,06 / H 10,39%; ber. C 81,20 / H 10,48% (Analyse einer redestillierten Mischfraktion aus dem Chromatogramm).

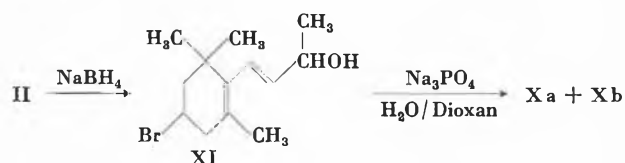
Nach folgenden Versuchen zur Isomerisation des Keton-gemisches wurden keine wesentlichen Verschiebungen der UV- und IR-spektroskopischen Daten des Keton-gemisches fest-

gestellt: $\text{CH}_3\text{—COOH}$ / CH_2Cl_2 / 2 h / Raumtemperatur; KOH / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / 4 h / Raumtemperatur; Chromatographie an der 60fachen Menge alkalischen Aluminiumoxid (Akt. III); NaOC_2H_5 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / 6 h / Raumtemperatur.

Phenylsemicarbazone: 98 mg (0,51 m Mol) des Keton-gemisches X und 84,5 mg (0,56 m Mol) Phenylsemicarbazid wurden in 3 ml Äthanol 15 min auf 80° erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht $\rightarrow$ 83 mg farblose Nadeln Smp. $139\text{--}141^\circ$; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol $\rightarrow$ 20 mg, Smp. $146\text{--}147^\circ$; $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ gef. C 73,84 / H 8,49 / N 13,10%; ber. C 73,81 / H 8,36 / N 12,91% nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. $149\text{--}150^\circ$; $\lambda_{\text{max}} = 249 \text{ m}\mu$ (4,4) (schwache Schulter bei etwa $280 \text{ m}\mu$, entsprechend einer etwa 5prozentigen Beimengung eines α,β -ungesättigten Isomeren).

Das Material aus der Mutterlauge der obgenannten ersten Kristallisation wurde an Silicagel chromatographiert: Hexan-Benzol (1 : 1)-Eluat (31 mg) $\rightarrow$ umkristallisiert aus Äthanol $\rightarrow$ 10 mg, Smp. $190\text{--}191^\circ$; $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ gef. C 73,91 / H 8,31%; $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ m}\mu$ (4,5), $238 \text{ m}\mu$ (4,2); (α,β -ungesättigtes Isomeres).

Das Benzol-Äther (9 : 1)-Eluat (36 mg) lieferte nach Umkristallisation aus Äthanol eine weitere Menge des β,γ -ungesättigten Isomeren.



3,0 g 5-Brom- β -jonon (II) wurden in 300 ml abs. Methanol mit 1,50 g Natriumborhydrid bei 0° reduziert. Nach 6 h goß man auf 1,5 Liter Eiswasser, sättigte mit Kochsalz und extrahierte mit Petroläther $\rightarrow$ Kristallisation aus Pentan $\rightarrow$ 2,39 g farblose Kristalle XI, Smp. 39° , nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan: Smp. $40\text{--}41^\circ$; $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ m}\mu$ (3,8); $\bar{\nu}$ (OH) $3630/3480 \text{ cm}^{-1}$, keine $\bar{\nu}$ (C=O)-Bande; in kristallisierter Form beim Stehenlassen an der Luft sehr zersetzlich.

Eine Lösung von 8,0 g XI in 400 ml Dioxan wurde mit 400 ml einer bei Raumtemperatur gesättigten, wässrigen Natrium-tert.-phosphat-Lösung versetzt und unter N_2 während 2 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung mit Eiswasser/Pentan $\rightarrow$ 6,9 g Rohprodukt ($\lambda_{\text{max}} \sim 289 \text{ m}\mu$ (2,7), $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} \sim 3,6$; $\bar{\nu}$ (OH) $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}$ (C=O) $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$, nach Eluierung mit Pentan aus der 60fachen Menge Silicagel $\rightarrow$ 6,54 g (keine Trennung von Keton- und Alkohol-Komponenten), $\rightarrow$ chromatographiert an der 60fachen Menge Aluminiumoxid (neutral: Akt. III): Eluierung mit Pentan-Äther (99 : 1) $\rightarrow$ insgesamt 906 mg Keton-Fractionen, Eluierung mit Pentan-Äther (9 : 1) $\rightarrow$ insgesamt 4,69 g Alkohol-Fractionen. Letztere erwiesen sich nach UV- und IR-Spektrum sowie Dünnschichtchromatogramm

als fast einheitliches Ausgangsmaterial (2,34 g davon aus Pentan kristallisiert, Smp. $37\text{--}39^\circ$). Die vereinigten Keton-Fractionen wurden destilliert (Sdp. $0,1 \text{ Torr} \sim 70^\circ$, zwei Komponenten im analytischen Gaschromatogramm im Verhältnis von etwa 4 : 1) und präparativgaschromatographisch (Emulphor-O, 190°) aufgetrennt.

Hauptkomponente Xa: 306 mg, $n_D^{20} = 1,4776$, Retentionsindizes⁵ $I_{190}^A = 1326$, $I_{190}^P = 1594$; $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ gef. C 81,26 / H 10,42%; ber. C 81,20 / H 10,48%; UV: $\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ m}\mu$ (2,4), $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 3,6$; IR: $\bar{\nu}$ (C=O) 1716 cm^{-1} , $\bar{\nu}$ (C=C) 1672 cm^{-1} ; NMR: $\delta = 0,2$ bis $0,4$ ($m/1$ Cyclopropyl-H), $1,0/1,14/1,38/2,11$ ($4s/4 \text{ CH}_3$, mit Multipl.-Untergrund ab $0,8 \text{ p.p.m.}$ entsprechend 4 H), $3,19$ ($d/J = 7 \text{ cps} / = \text{C—CH}_2\text{—C=O}$), $5,20$ ($t/J = 7 \text{ cps} / = \text{CH}$) (p.p.m. in CCl_4).

Phenylsemicarbazon: Smp. 152° (aus Methanol), $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ m}\mu$ (4,4), nach Mischprobe, UV und IR-Spektrum identisch mit dem via IX gewonnenen Phenylsemicarbazon des β,γ -ungesättigten Isomeren Xa.

Nebenkomponente: 36 mg, höhere Retention, nach UV-, IR- und NMR-Spektrum vermutlich ein Gemisch eines zur Hauptkomponente stereoisomeren, β,γ -ungesättigten Ketons und eines α,β -ungesättigten Isomeren.

Das Ketongemisch X weist Veilchengeruch auf.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: kristallisierte Substanzen in etwa 5prozentiger Chloroformlösung, flüssige Substanzen ohne Lösungsmittel; UV-Spektren: in äthanolischer Lösung, die eingeklammerten Zahlen nach den Angaben der Absorptionsmaxima bedeuten $\log \epsilon$ -Werte, Sch = Schulter; NMR-Spektren: aufgenommen auf Varian Spektrometer A60, δ -Werte in p.p.m. bezogen auf internen Standard Tetramethylsilan $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ p.p.m.}$, s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipl. Silicagel: Bender-Hobein, $\varnothing = 0,15$ bis $0,3 \text{ mm}$, mit Methanol ausgekocht, während 24 h bei 11 Torr auf 120° erhitzt, mit 15 Gewichtsprozenten Wasser desaktiviert. Aluminiumoxid: vgl. H. BROCKMANN und H. SCHRODDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 74 (1945) 73. Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt.

Wir danken der Firma Firmenich & Cie in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit.

DOROTHEE FELIX, P. JAKOBER und A. ESCHENMOSER

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Ruzicka-Preis. Der Schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1965 an Dr. KARL HEUSLER, Leiter des Woodward-Forschungsinstitutes in Basel, verliehen für seine Arbeiten über intramolekulare Fragmentierungen und Wasserstoffabspaltung.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf den 1. Oktober 1965 Prof. Dr. med. et phil. PETER G. WASER, Ordinarius für Pharmakologie an der Universität Zürich, zum

ordentlichen Professor *ad personam* für Pharmakologie an der ETH gewählt. Der Gewählte bleibt Professor an der Universität Zürich.

Université de Lausanne. Le Conseil d'Etat du Canton de Vaud a nommé Monsieur HORST PRINZBACH, privat-docent à l'Université de Freiburg (Allemagne), à partir du semestre d'hiver 1965/66, en qualité de titulaire de la 2^e chaire organique de l'Université de Lausanne.

50 Jahre Dätwyler AG, Altdorf. Die Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke, in Altdorf konnte kürzlich das Jubiläum ihres 50-jährigen Bestehens feiern. 1902 hatte eine deutsche Interessengruppe die «Zürcher Draht- und Kabelwerke» gegründet, deren Sitz 1909 nach Altdorf verlegt wurde. Mißwirtschaft und mangelnde Erfahrung brachten diesen Betrieb, die «Schweizerischen Draht- und Gummiwerke», in den folgenden Jahren an den Rand eines Konkurses. 1915 wurde die Leitung des tief verschuldeten Unternehmens ADOLF DÄTWYLER, dem Sohne eines aargauischen Kleinbauern und Schneidermeisters, anvertraut, der in jahrzehntelanger Arbeit unermüdet die Grundlagen geschaffen hat, die der Firma die Erarbeitung ihrer gegenwärtigen Stellung ermöglichte. 1915 beschäftigte die Firma 45 Arbeiter, heute zählt die Belegschaft rund 1500 Personen. In den Jahren 1915 stellte die Firma ausschließlich Drähte und Kabel her. Später wurde das Produktionsprogramm durch Isolierrohre, Gummiwaren und Bodenbeläge erweitert.

† **Hermann Staudinger.** Der deutsche Nobelpreisträger Prof. Dr. HERMANN STAUDINGER ist im 85. Lebensjahr in Freiburg im Breisgau gestorben. STAUDINGER hat durch seine Arbeiten den wissenschaftlichen Grundstein zur modernen Kunststoffchemie geschaffen. Als Ordinarius in Zürich (1912 bis 1926) wies er in seinem Werk *Die Ketene* auf die Kettenstruktur der Großmoleküle hin, nachdem er schon bei seiner Habilitationsarbeit auf Probleme der makromolekularen Chemie gestoßen war. Die Erforschung der Makromoleküle setzte er seit 1926 als Ordinarius für organische Chemie an der Universität Freiburg im Breisgau fort, wo er 1927 die erste synthetische Faser entwickelte. In über 500 wissenschaftlichen Arbeiten hat er seine Erkenntnisse vorgelegt. Der Verstorbene, der von seinem Freiburger Lehrstuhl 1951 emeritiert wurde, aber die Forschungsabteilung für Makromolekulare Chemie noch fünf Jahre länger leitete, erhielt von sechs europäischen Universitäten den Ehrendokortitel. 1953 wurde er mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Chemische Gesellschaft Zürich. 3. November: Prof. Dr. G. MALSTRÖM (Biochemisches Institut der Universität Göteborg, Schweden), State and Function of the Metal in Copper-Containing Oxidases. – 17. November: Prof. Dr. G. O. SCHENCK (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim, Deutschland), Sensibilisation und Grundtypen relais-chemischer Energiewanderung in der präparativen Strahlenchemie.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 1. November: Dr. D. GABOR (Imperial College, London), Geschichte und neuere Entwicklungen der Holographie. – 18. November: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München), Bildqualität (Teilbericht über das internationale Kolloquium in Paris, September/Oktober 1965).

Berner Chemische Gesellschaft. 29. Oktober: Prof. Dr. H. AEBI (Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Über Proteinsynthese *in vivo*. – 12. November: Prof. Dr. H. DAHN (Laboratoire de chimie organique de l'Université de Lausanne), Sauerstoffisotope in der organischen Chemie.

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Oktober: Prof. Dr. R. B. MERFIELD (The Rockefeller Institute, New York), Solid Phase Peptide Synthesis. – 4. November: Prof. Dr. J. PASQUON (Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Mailand), Cinétique et mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines. – 18. November: Prof. Dr. G. O. SCHENCK (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim, Deutschland), Sensibilisation und Grundtypen relais-chemischer Energiewanderung in der präparativen Strahlenchemie.

Kurs für Strahlenschutzsachverständige in Betrieben. Der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) veranstaltet am 21./22. Oktober 1965 am Technikum Winterthur und an der EMPA, Dübendorf, einen ersten deutschsprachigen Kurs für Strahlenschutzsachverständige aus Betrieben, die Röntgenanlagen und radioaktive Isotope für die Werkstoffprüfung verwenden. Interessenten sind gebeten, sich an das Sekretariat des SVMT, c/o EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf, zu wenden.

Fortbildungskurs für Apotheker. Der Kantonal- und Stadt-zürcherische Apothekerverein und die Pharmazeutische Gesellschaft Zürich veranstalten diesen Winter einen Fortbildungskurs für Apotheker mit dem Thema «Die Wirkungsweise der

Arzneimittel». Es sind folgende Vorträge vorgesehen: 11. November 1965: Prof. Dr. P. WASER, Biologische Aspekte der Arzneimittelwirkung. 9. Dezember 1965: Prof. Dr. X. PERLIA, Physikalische Bedingungen der Arzneimittelwirkung. 13. Januar 1966: Prof. Dr. J. BÜCHI, Chemische Bedingungen der Arzneimittelwirkung. 10. Februar 1966: Prof. Dr. P. SPEISER, Galenische Aspekte der Arzneimittelwirkung. Das Kursgeld beträgt Fr. 40.–. Anmeldung beim Praktikantenamt der ETH, Clausiusstraße 1, 8006 Zürich.

International Conference on Plutonium. Diese Veranstaltung findet vom 22. bis 26. November 1965 in London statt. Auskunft erteilt The Institute of Metals, 27 Belgrave Square, London S.W. 1 (U.K.).

Regelung in der Verfahrenstechnik. Das VDI-Bildungswerk führt vom 6. bis 11. Dezember 1965 in Frankfurt (Dechema-Haus) einen Lehrgang «Regelung in der Verfahrenstechnik» für Ingenieure, Chemiker, Physiker und Maschinenbauer durch. Der Vermittlung allgemeiner theoretischer Grundlagen folgt eine ausführliche Darstellung des Aufbaues und der Wirkungsweise regelungstechnischer Geräte sowie des Aufbaues, der Eigenschaften und des Betriebes von Regelkreisen. Es schließt mit grundlegenden Betrachtungen über die Anwendung elektronischer Rechner in der Verfahrenstechnik. Praktische Übungen an sechs verschiedenartigen funktionsfähigen Regelkreisen und eine umfangreiche Lehrschau regelungstechnischer Geräte ergänzen den Lehrgang. Am Nachmittag des 10. Dezember ist eine Besichtigung regelungstechnischer Anlagen in den Farbwerken Hoechst AG vorgesehen. Die Lehrgangsgebühr beträgt, einschließlich Lehrgangshandbuch, DM 280.–. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das VDI-Bildungswerk, 4 Düsseldorf 10, Postfach 10250.

Abwasserbiologischer Frühjahrskurs 1966. Vom 7. bis 11. März 1966 wird an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN ein Abwasserbiologischer Einführungskurs durchgeführt. Die Kursgebühren betragen einschließlich Fahrtkosten für eine Exkursion DM 80.–. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, «Demoll-Hofer-Institut», Kaulbachstraße 37, München 22.

Chemie der Naturstoffe. Die IUPAC veranstaltet vom 26. Juni bis 2. Juli 1966 in Stockholm ein internationales Symposium über die Chemie von Naturstoffen. Folgende Sektionen sind vorgesehen: 1. Polysaccharides, 2. Structural elucidation of natural products other than macromolecular compounds, 3. Biosynthesis (excluding macromolecular substances), 4. Che-

mical taxonomy. Korrespondenzen sind zu richten an Dr. (Mrs.) G. AULIN-ERDTMAN, General Secretary, Natural Product Symposium, Drottning Kristinas väg 53, Stockholm Ö (Schweden).

1. *Internationaler Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik.* «Photographie hilft der Technik» – unter diesem Thema werden die Deutsche Gesellschaft für Photographie (DGPh) und der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) gemeinsam während der nächsten «photokina» – Weltmesse der Photographie –, die vom 1. bis 9. Oktober 1966 in Köln stattfindet, den 1. Internationalen Kongreß für Photographie und Film in der Industrie und Technik veranstalten. Über 50% aller photographischen und filmtechnischen Verfahren dienen heute der Industrie und Technik. Die neuesten Entwicklungen auf diesem Gebiet werden von führenden Fachleuten aus aller Welt in einer Einführungssitzung und fünf Vortragsgruppen mit zahlreichen Beispielen aus der Praxis vorgestellt werden. Näheres ist zu erfahren durch die Deutsche Gesellschaft für Photographie e. V., Kongreßbüro, Neumarkt 49, D-5 Köln.

Oberflächenbehandlung als Korrosionsschutz. An dieser Fachtagung, die während der Internationalen Fachmesse «Oberfläche-66-Surface» in Basel vom 22. bis 25. November 1966 stattfindet (*Chimia* 19 [1965] 467), werden folgende Hauptthemen behandelt werden. A. *Oberflächenschutz durch organische Überzüge:* Schutzwirkung von Anstrichstoffen; Applikationsverfahren. B. *Oberflächenschutz durch Metalle und deren Verbindungen:* Elektrolytische Metallüberzüge; Nichtelektrolytische Metallüberzüge; Nichtmetallische Überzüge; Vor- und Nachbehandlung. – Die Tagung soll einerseits einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Technik unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Entwicklung vermitteln und andererseits eine vertiefte Darstellung der modernen Grundlagen bieten. Neben den Übersichtsreferaten auf den genannten Gebieten kann eine beschränkte Anzahl von Kurzvorträgen über spezielle, aktuelle Themen angenommen werden. Sämtliche Vorträge werden nach der Tagung in einem Sammelband der Zeitschrift *G + O* (Galvanotechnik und Oberflächenschutz) veröffentlicht. Anfragen betreffend solche Kurzvorträge können bis 31. Dezember 1965 an Herrn Prof. Dr. N. IBL, c/o Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, Badstraße 15, 5400 Baden, gerichtet werden und müssen mit einer etwa 500 Worte umfassenden Inhaltsangabe in dreifacher Ausführung begleitet sein. Betreffend Teilnahme an der Tagung erteilt das Tagungssekretariat, Messegesellschaft Schweizer Mustermesse, 4000 Basel 21, Auskunft.

Ein schweizerisches Sicherheitsinstitut. Die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern (SUVA) hat die Initiative zur Gründung eines schweizerischen Sicherheitsinstitutes ergriffen. Diese Institution hätte Information, Instruktion, Schulunterricht und Propaganda auf folgenden Gebieten zu übernehmen: Industrie, Gewerbe, Handel, Landwirtschaft,

Verkehr, Haushalt, Sport und eventuell Brände und Explosionen. Zu konstituieren wäre das Institut als privatrechtliche Institution ohne Gewinnstreben.

Preisauusschreiben des Internationalen Kali-Instituts. Das Internationale Kali-Institut in Bern eröffnet einen zweiten Wettbewerb für junge Forscher, um Arbeiten über die chemische, biologische oder physiologische Bedeutung des Kaliums im Boden, in der Pflanze oder im tierischen Organismus, einschließlich der menschlichen Ernährung, auszuzeichnen. Die Preissumme beträgt 4000 Franken. Teilnahmeberechtigt sind Forscher, die im Zeitpunkt der Fertigstellung der eingereichten Arbeit das vollendete 40. Altersjahr nicht überschritten haben. Es können sowohl bereits veröffentlichte als auch unveröffentlichte Arbeiten, die in den Jahren 1964 oder 1965 abgeschlossen wurden, eingereicht werden. Die Arbeiten müssen in einer der vier vom Institut verwendeten Sprachen (deutsch, französisch, englisch oder spanisch) abgefaßt oder übersetzt sein und in fünffacher Ausfertigung vor dem 28. Februar 1966 an das Internationale Kali-Institut, Zieglerstraße 30, Bern, eingesandt werden. Das Wettbewerbsergebnis wird den Teilnehmern spätestens am 30. September 1966 bekanntgegeben.

Textilveredlung. Auf Ende dieses Jahres werden die beiden Schweizer Fachzeitschriften *svf-Fachorgan für Textilveredlung* und *Textil-Rundschau* ihr Erscheinen einstellen, und an ihrer Stelle werden die bisherigen Herausgeber, die Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten (svf) und der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen (svcc), gemeinsam eine neue Zeitschrift, die *Textilveredlung*, publizieren. Für Nichtmitglieder der beiden Vereine beträgt der Preis für ein Jahresabonnement Fr. 40.–. Die Adresse lautet: Textilveredlung, Geschäftsstelle, Postfach 207, 4001 Basel.

Der Jahresbericht 1964 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 335 Seiten DIN A4 erschienen und steht auf Anforderung zur Verfügung beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Büro Frankfurt am Main, Theodor-Heuß-Allee 25. Der Kostenbeitrag (Teil I und II) beträgt für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 25.–, für Nichtmitglieder DM 50.–.

Atlas baut europäisches Kunststoffzentrum. Die Atlas Chemical Industries, Inc., in Wilmington, Delaware (USA), hat die Gründung einer weiteren europäischen Tochtergesellschaft, der Atlas Europol S.p.A., mit Sitz in Ternate, Varese (Italien), bekanntgegeben. In Ternate soll ein Zentrum für Urethan- und Polyester-Herstellung der Muttergesellschaft geschaffen werden, das zugleich auf Laboratoriumsentwicklungsarbeiten und die Belange der technischen Kundenberatung für das gesamte europäische Festland eingestellt sein wird.

Union Carbide. Die Union Carbide Corporation gab bekannt, daß ihre belgische Tochtergesellschaft, die Cobenam S.A., zu einem bedeutenden petrochemischen Unternehmen erweitert werden soll.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Voranzeige

Wintertagung und Generalversammlung 1966

Samstag, den 5. Februar 1966, in Bern

Das Thema der Wintertagung wird sein:

August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie

Der wissenschaftliche Teil und die Generalversammlung finden im Hörsaal des Institutes für exakte Wissenschaften der Universität und das Jahresessen mit Damen im grünen Saal des Kursaales statt. – Für den Nachmittag wird ein besonderes Programm für die Damen aufgestellt.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

**Schweizerische Gesellschaft für analytische und
angewandte Chemie**

77. Jahresversammlung in Zermatt am 3./4. September 1965

Hauptvortrag

W. SIMON (ETH, Zürich), *Methoden der modernen organisch-chemischen Analytik*

Ein analytisches Instrument ist ganz allgemein ein Gerät, das eine bestimmte Eigenschaft eines Systems in eine brauchbare Anzeige umwandelt. Die Fortschritte auf dem Gebiete der organisch-chemischen Analytik beruhen nun hauptsächlich darauf, daß der Zusammenhang zwischen dem Eingangssignal und der Anzeige im Laufe der Zeit ganz beträchtlich spitzförmiger geworden ist. Dabei zeichnet sich die Tendenz des organischen Chemikers ab, die verhältnismäßig komplexen Geräte mit der Philosophie der «Black Box» einzusetzen und sich im wesentlichen lediglich mit der Interpretation der Anzeige auseinanderzusetzen. Die eigentliche Instrumentierung sollte somit durch entsprechend geschultes Personal (Physikochemiker, moderne analytische Chemiker, Physiker) bearbeitet werden.

In der Bestimmung der Elementarzusammensetzung organischer Verbindungen werden die klassischen Methoden mit gravimetrischer und volumetrischer Erfassung der Oxydationsprodukte in neuester Zeit durch Wärmeleitfähigkeitsmeßmethoden ersetzt. Es ist dadurch möglich geworden, mit ein und demselben Gerät in dreizehn Minuten an einer einzigen Probe von 0,2 bis 3,0 mg eine Simultanbestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit Standardabweichungen $\leq 0,2\%$ (absolut) durchzuführen. Die Einwaage und Einführung der Probe in die Meßapparatur sind dabei die einzigen noch manuell auszuführenden Operationen des Bestimmungsprozesses. Elementaranalysen wie auch Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich unter gewissen Voraussetzungen massenspektrometrisch durchführen. Eine eingehende Untersuchung der thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmung (Methodik von HILL) führte zu Verbesserungen der Meßapparaturen, so daß Signale an 0,001-molalen Lösungen in organischen Lösungsmitteln nun routinemäßig mit einer Standardabweichung von 1,5% gemessen werden können.

Schwerflüchtige Verbindungen sind analytisch deshalb schwer erfassbar, da sie direkt weder massenspektrometrisch noch gaschromatographisch zugänglich sind. Leichter flüchtige Komponenten – die mit der Struktur der Ausgangsverbindung in engem Zusammenhang stehen – lassen sich durch thermische Fragmentierung solcher Verbindungen in Mikrogramm-Mengen mittels Hochfrequenzinduktionsheizung erhalten. Eine Anlage wird beschrieben, in der solche Fragmentierungen zusammen mit der gaschromatographischen Auftrennung der Produkte und massenspektrometrischen Identifizierung der einzelnen Komponenten vorgenommen werden können. *Autoreferat*

Kurzvorträge

R. LOUIS (Liebefeld-Bern), *Über Nachweis und Bestimmung von Antibiotika in Futtermitteln*

Aus der modernen Fütterungspraxis sind die Antibiotika kaum mehr wegzudenken. Eine wirksame Kontrolle des Antibiotikumsgehaltes der verschiedenen Mischfuttermittel setzt voraus, daß wir in der Lage sind, erstens festzustellen, ob das oder die auf den Säcken oder Etiketten deklarierten Antibiotika tatsächlich dem betreffenden Futter beigemischt worden sind (*qualitativer Nachweis*) und zweitens, die darin enthaltene Menge zu ermitteln (*quantitative Bestimmung*).

Mit Hilfe von drei bis vier verschiedenen Bakterienarten ist es möglich, in einem Mischfutter die Anwesenheit der heute in der Schweiz zugelassenen Antibiotika zu erkennen. Zur genauen Identifizierung benutzen wir dann papierchromatographische Verfahren mit anschließender Bioautographie der getrockneten Chromatogramme.

An zwei Beispielen wird gezeigt, daß auch Konzentrate mit relativ hohem Antibiotikumsgehalt bei der quantitativen Bestimmung Schwierigkeiten bereiten können und bestimmte Methoden nur beschränkt anwendbar sind. So liefert das colorimetrische Verfahren für *Aureomycinkonzentrate*¹ nach unseren Erfahrungen gut 25% höhere Werte als die mikrobiologischen Methoden; in *Mineralstoffmischungen* kann ein hoher Gehalt von Calcium, Magnesium oder Eisen die normale Bestimmungsmethode stark stören. Ein Zusatz von Äthylendiamin-tetraessigsäure-Tetranatriumsalz verbessert die Ergebnisse beträchtlich. *Autoreferat*

¹ CHICCARIELLI und Mitarbeiter, *J. Ass. Off. Agric. Chemists* 40 (1957) 922.

H. BAUMGARTNER (Liebefeld-Bern), *Die Färbung der Antibiotika für die Euterbehandlung*

Im Hinblick auf den im Juli 1965 vom Gesundheits- und Veterinäramt und der Milchkommission an die schweizerischen Tierärzte erlassene Aufruf, für die Euterbehandlung gefärbte Antibiotika abzugeben, um Schäden in der Milchverarbeitung zu verhüten, werden die Möglichkeiten und Grenzen der Farbzugabe zu Mastitismitteln besprochen.

Der Farbstoff «Food Green 4» erfüllt die strengen Anforderungen, welche an einen Markierungszusatz für Medikamente gestellt werden. Er ist ungiftig, reizlos, verträgt sich gut mit den Antibiotika und ist trotzdem intensiv genug, um die Viertelmilch für 3 bis 6, die Kannenmischmilch für 1 bis 2 Gemelke zu kennzeichnen.

Zu beachten ist, daß die Farbe nicht, die Antibiotika aber mehr oder weniger stark vom Gewebe resorbiert werden. Die Medikamente müssen deshalb so zusammengesetzt sein, daß schon in der ersten nach der Behandlung ermolkenen Milch bei zunehmender Verdünnung zur gleichen Zeit die Grenze der Sichtbarkeit der Markierfarbe und die der Wirksamkeit des Antibiotikums erreicht werden. Weil die Farbzugabe begrenzt ist, darf auch die Antibiotikumdosis nicht zu hoch gewählt werden. Auch Depotpräparate eignen sich nicht für die Färbung. Für den Heileffekt sind das keine Nachteile, andererseits werden aber allein schon damit die Gefahren für die Milchverarbeitung wesentlich vermindert.

Eine Reduktion der Ablieferungssperre für Milch aus behandelten Vierteln beim Gebrauch von farbstoffmarkierten Antibiotika soll zur gegebenen Zeit geprüft werden. *Autoreferat*

K. GRÖNINGER (Zürich), *Die Verwendung und Aufnahme von Sorptionsisothermen*

Welches ist die richtige Feuchtigkeit von Substanzen von der Herstellung bis zur Lagerung? Wie vermeidet man feuchtigkeitsbedingte Störungen, Verderbnisse, Verluste? Wie findet man die Lösung dieser Fragen rasch und sicher?

Die Antwort geben die Sorptionsisothermen, wie anhand von sechs Beispielen erläutert wird (Sorptionsisothermen sind Substanzcharakteristika, welche über Wasseraufnahme- und -abgabevermögen aussagen).

1. Beispiel (Abb. 1): Welche Feuchtigkeit soll ein Produkt haben, damit es nicht verdirbt?

Bereich D: Gefahr nichtoxydativer Verderbnis bei Lebensmitteln.

Bereich C: Gefahr enzymatischer Reaktionen.

Bereich B: Gefahr von Oxydation und irreversibler Veränderungen kolloidchemischer Natur.

Bereich A: Optimale Feuchtigkeit.

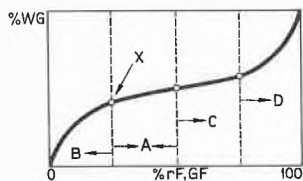


Abb. 1

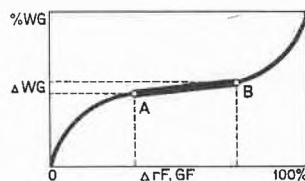


Abb. 2

2. Beispiel (Abb. 2): Die größte Stabilität feuchtigkeitsbedingter technologischer Substanzeigenschaften liegt zwischen A und B. Hier wird auch eine große Veränderung der Umgebungsfeuchtigkeit nur eine kleine Wassergehaltsänderung der Substanz hervorgerufen.

3. Beispiel (Abb. 3): Damit die Substanz ihre gewünschten Eigenschaften behält, muß die Feuchtigkeit in Verarbeitungs-, Abpack-, Transport- und Lagerräumen mit dem Wassergehalt der Substanz übereinstimmen. Diese Feuchtigkeit wird mit Hilfe der Sorptionsisothermen bestimmt.

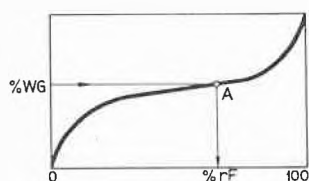


Abb. 3

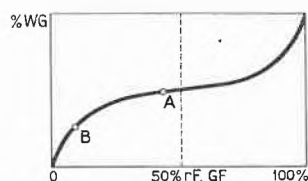


Abb. 4

4. Beispiel (Abb. 4): Teures wasserdampfundurchlässiges Verpackungsmaterial wird bei Substanzfeuchtigkeiten B, durchlässigeres bei Substanzfeuchtigkeiten A gebraucht (das gleiche gilt auch für Verschlüsse). Im übrigen soll die Feuchtigkeit des Verpackungsmaterials mit derjenigen des Füllgutes und des Verpackungsraumes übereinstimmen.

5. Beispiel: Füllstoffwahl bei neu zu entwickelnden Substanzen unter Berücksichtigung der hygroskopischen Eigenschaften des Endprodukts (Abb. 5). Bei Verarbeitung von Substanz A tauchen weniger Schwierigkeiten auf als von Substanz B.

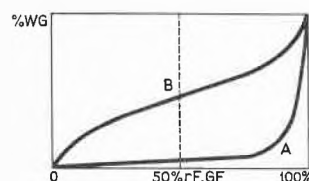


Abb. 5

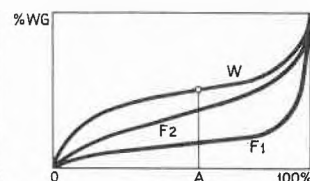


Abb. 6

Abb. 6: Die Sorptionsisothermen der möglichen Füllstoffe sollen im Arbeitsbereich der Wirksubstanz minimale Hygroskopizität aufweisen (F1, wenn A optimale Feuchtigkeit der Wirksubstanz W ist).

6. Beispiel (Abb. 7): Restfeuchtigkeitssteuerung durch einen Trockner: Punkt C: Substanz zu feucht, mit sehr kleiner Leistungszugabe des Trockners wird der richtige Punkt A erreicht. Punkt B zeigt eine Trocknung, die überflüssigerweise viel mehr Leistung verlangt, zudem unter normalem Raumklima wieder zur Feuchtigkeit A rutscht.

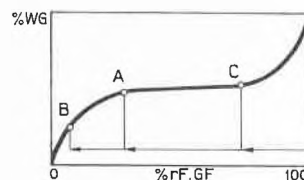


Abb. 7

Die Sorptionsisothermenaufnahme mit der Sina-Methode (Abb. 8) ist dadurch charakterisiert, daß die aufzunehmende Substanz in einer kleinen Meßkammer zwischen einer Feuchtquelle und einem «equi-Hygro-Scope»-Feuchtigkeitsgeber eingeschlossen wird. Zuzufolge der geringen Substanzmenge und Luftvolumina ist der gewünschte Klimazustand rasch erreicht, wobei seine Größe, d.h. die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit (Abszisse der Sorptionsisotherme), direkt an einem Sina-Scope-Registriergerät abgelesen wird. Der Wassergehalt (Ordinate) wird mit konventionellen Mitteln bestimmt.

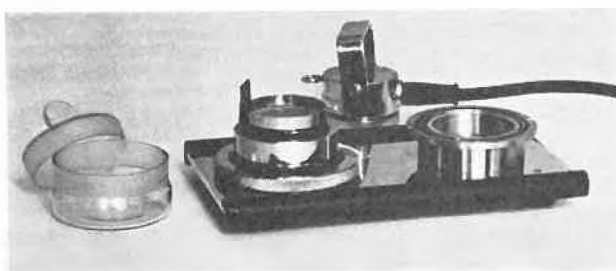


Abb. 8

Die entscheidenden Vorteile dieser Methode sind Sicherheit über das gefundene Resultat (automatische Messung und Registrierung der wirklichen Substanzfeuchtigkeit) und die Raschheit der Aufnahme (z.B. drei Tage anstatt drei Wochen).

Autoreferat

H. RENTSCHLER (Wädenswil), *Nachweis des für die Konservierung von Weinen verwendeten Pyrokohlensäureesters*

Der Verfasser berichtet über den Nachweis der chemischen Konservierung von Weinen mit Pyrokohlensäure-Diäthylester (PKE), einem Produkt, welches in der Bundesrepublik Deutschland seit kurzem zugelassen ist. – PKE reizt Haut, Augen und Schleimhäute; die Verbindung ist in Wasser schwer löslich und unbeständig. In Wein zerfällt PKE innert weniger Stunden größtenteils in Äthylalkohol und Kohlensäure; als Nebenprodukt resultiert in einer Menge von etwa 5% Diäthylcarbonat (DAC), welches sich gaschromatographisch unter Einsatz eines Flammenionisationsdetektors einfach erfassen läßt. Mengen von 2 bis 10 mg/l DAC, wie sie bei sachgemäßem Einsatz von PKE resultieren, lassen sich noch gut nachweisen. Der in Deutschland tolerierte Höchstgehalt an DAC beträgt 10 mg/l. Gaschromatogramme von Weinen mit und ohne PKE-Zusatz werden angeführt und Details betreffend die verwendete Apparatur erläutert. – Der Verfasser empfiehlt, inskünftig die aus Deutschland in die Schweiz gelangenden Kurantweine auf erfolgte PKE-Behandlung zu prüfen.

Autoreferat

L. SCHMID (Wien), *Neuere Forschungsergebnisse* (kein Manuskript eingegangen).

A. J. ARTHO und K. GROB (Boncourt/Zürich), *Zur pH-Bestimmung von Zigarettenrauch*

Es wird eine Methode zur Bestimmung des pH-Wertes von Zigarettenrauch beschrieben. Die Partikelphase des Rauches wird auf einem Glasfaserfilter niedergeschlagen und daraufhin

der pH-Wert einer mit dem beladenen Filter im Gleichgewicht stehenden, wässrigen Lösung gemessen.

Das Verfahren liefert gut reproduzierbare Ergebnisse und ist für den routinemäßigen Einsatz geeignet. Verschiedene Einflüsse auf die Meßergebnisse werden diskutiert. *Autoreferat*

E. BENK (Sigmaringen), *Über den Mineralstoffgehalt natürlicher Orangensäfte mit besonderer Berücksichtigung des Natriumgehaltes*

Neben einer Übersicht über die Gehalte von Orangensäften an Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Chlorid anhand des Fachschrifttums werden entsprechende eigene Untersuchungsergebnisse von 38 selbst hergestellten Orangensäften aus Früchten des Mittelmeerraumes mitgeteilt. In Übereinstimmung mit einem Teil der Schrifttumsangaben wird dadurch bestätigt, daß der Gehalt des Orangensaftes an Natrium nur gering ist und derjenige an Kalium ein Vielfaches davon beträgt. Bei den selbst hergestellten Orangensäften beträgt der höchste Natriumwert 0,6% der Asche, das niedrigste Natrium-Kalium-Verhältnis 1 : 70. Ein Teil der im Handel befindlichen Orangensaftkonzentrate weist bei einem Natrium : Kalium-Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 4,6 abnorm hohe Natriumgehalte (7,4 bis 17,2% der Asche) auf, die nicht mehr als natürlich angesehen werden können. Ähnlich verhalten sich verschiedene Orangensäfte in Dosen. Die gewonnenen Ergebnisse lassen weitere Untersuchungen natürlicher Orangensäfte anderer Herkunft und an anderer Stelle dringend notwendig erscheinen, um zu gesicherten Grenzwerten zu gelangen. Die Ursache der ungewöhnlich hohen Natriumgehalte der Handelssäfte muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Mögliche Erklärungen werden aufgezeigt. *Autoreferat*

H. BRANDENBERGER und S. MÜLLER (Zürich), *Über den Nachweis von Pestiziden durch Kombination von Zweikanalgaschromatographie mit Spektrophotometrie*

Ein kommerziell erhältlicher Doppelkolonnen-Gaschromatograph (Aerograph 200) wurde durch Einbau eines dritten Detektors sowie zweier Gasstromteiler so ausgerüstet, daß er sowohl für «Dual Channel»-Gaschromatographie als auch für mikropräparative Auftrennungen verwendet werden kann. Das Eluat aus der einen Trennkolonne wird mittels eines 1 : 1-Splitters einem Elektroneneinfangdetektor und einem dazu parallel geschalteten Flammenionisationsdetektor zugeleitet, das Eluat aus der zweiten Kolonne mittels eines 1 : 10-Splitters einem weiteren Flammenionisationsdetektor und einer einfachen Kondensationsvorrichtung zugeführt.

Die Anwesenheit elektronenaffiner Pestizide in einem Gemisch wird bei der Arbeit mit der in Zweikanalanordnung geschalteten Kolonne an den unverhältnismäßig hohen Ausschlägen des Elektroneneinfangdetektors erkannt. Neben den Retentionszeiten oder besser den relativen Retentionszeiten (meist bezogen auf Aldrin = 1) dienen der qualitativen Identifizierung auch die Verhältnisse der beiden Detektorausschläge, da der Elektroneneinfangdetektor nicht nur wie der Flammenionisationsdetektor mehr oder weniger als Massenmonitor figuriert, sondern ein Maß ist für Konzentration und Elektroneneinfangsausbeute der austretenden Komponenten. Mit der zweiten Kolonne, mit der dank dem 1 : 10-Splitter und der Abwesenheit des empfindlichen Elektroneneinfangdetektors statt mit nur Nanogramm-Mengen mit Mikrogrammen gearbeitet werden kann, ist es möglich, die emergierenden Komponenten für spektrophotometrische Identifikationen zu isolieren.

Zur Aufnahme der Elektronenspektren werden die Kondensate mit Alkohol direkt in die UV-Spektrophotometer-Küvetten gespült und die Lichtabsorption potentiometrisch registriert (Beckman DB). Hydrolysierbare Pestizide, wie Thiophosphorsäureester, werden anschließend zur weiteren Charakterisierung durch Einbringen von Lauge in die Küvetten verseift, die

Spektren der Hydrolysenprodukte in der alkalischen Lösung und nach Ansäuern ebenfalls registriert. Im UV-Gebiet nicht oder wenig charakteristisch absorbierende «Peaks» aus den chromatographischen Trennungen werden IR-spektrophotometrisch identifiziert (Beckman IR-8 mit Strahlenbündler und Ultramikroflüssigkeitszellen).

Diese Kombination von Zweikanalgaschromatographie mit spektrophotometrischer Untersuchung der gaschromatographisch aufgetrennten Fraktionen kann auch angewendet werden, wenn nur Gamma-Mengen eines Pestizides im Untersuchungsmaterial vorliegen. Sie hat sich besonders bewährt für toxikologische Untersuchungen von Körperflüssigkeiten und Organen und wird illustriert an einigen Fällen aus der forensisch-analytischen Praxis, in denen es möglich war, anhand der Kombination von nachgewiesenen Pestizidwirkstoffen auf das eingenommene bzw. zugeführte Präparat zu schließen.

Autoreferat

E. LOEPFE, J.-M. MEYER, W. HÄRDI et D. MONNIER (Genève), *Dosage non destructif du manganèse dans les fibres de nylon*

Dans une première partie de cet exposé nous avons donné un court aperçu sur le principe de l'analyse par activation aux neutrons thermiques. Parmi les avantages de cette méthode nous avons cité :

- la sensibilité,
- la haute sélectivité, obtenue par des séparations instrumentales,
- la non-destructibilité, une séparation chimique pouvant souvent être évitée,
- la rapidité de l'analyse spectrométrique.

Ensuite nous avons attiré l'attention sur l'intérêt particulier que présentent les isotopes à courte période. Ceci pour les raisons suivantes :

- Grande sensibilité pour des flux relativement faibles.
- L'activité maximum est rapidement atteinte, la formation d'isotopes de longue période susceptibles de gêner est négligeable.
- Du fait de leur décroissance rapide il sont moins nocifs.

Par contre la mesure immédiate de l'activité est de rigueur. Ceci est devenu possible par une instrumentation électronique moderne et des systèmes pneumatiques de transfert. Les parties principales de l'équipement électronique ont été données.

Nous avons démontré, que l'analyse par activation résoud particulièrement bien des problèmes d'analyse de traces dans des milieux biologiques et alimentaires, ces derniers ne renfermant presque jamais de grandes concentrations d'ions interférents. Une vue générale sur les travaux déjà effectués en ce domaine a été donnée.

Dans une deuxième partie nous avons illustré ces considérations par un exemple tiré des nombreux travaux effectués dans notre laboratoire : le dosage du manganèse dans les fibres de nylon.

Le procédé est très simple : L'échantillon (environ 1 g) est pesé, soudé dans des petits sachets en polyéthylène et exposé pendant 2 h. à un flux de $10^9 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ fourni par le réacteur AGN de l'Institut de physique nucléaire de l'Université de Genève. L'irradiation terminée, nous avons laissé décroître pendant une heure pour éliminer le seul isotope gênant présent dans l'échantillon soit le Ti^{51} d'une période de 5,8 min. L'analyse spectrométrique fut effectuée au moyen d'un sélecteur multicanaux «Intertechnique SA 40» muni d'un enregistreur à bande magnétique et d'une machine à calculer «Addo-X».

Indépendamment de ce dosage un second a été effectué au moyen du réacteur «Saphir» à l'Institut fédéral de recherche nucléaire à Würenlingen. Le poids des échantillons fut de l'ordre de quelques mg, l'activation se fit à un flux de $3 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ et l'analyse spectrométrique à l'aide d'un sélecteur multi-

canaux «TMC 256» muni d'un enregistreur à bande perforée «Tally Printer». L'intégration des pics photoélectriques à 0,845 MeV s'est faite au moyen de l'ordinateur digital «ZUSE».

Les activités furent comparées à un étalon externe de sulfate de manganèse.

Les valeurs obtenues au moyen de ces deux différentes installations sont données dans le tableau ci-dessous:

Echantillon n°	Teneur de Mn en p.p.m. «Saphir»	«AGN»
I	8,3	8,3
	8,5	7,1
II	9,7	9,2
	9,8	9,5
III	6,4	7,0
	6,2	7,3
IV	7,7	9,2
	7,5	9,1

Autoréfé

O. WYLER und J.-J.-SIEGRIST (Bern), *Einfache empfindliche Nachweismethode von fleischfremden tierischen Eiweißarten*

Die Schwierigkeiten, welchen die chemischen Analysenverfahren einem Nachweis der in der Schweiz als Bindemittel für Fleischwaren verbotenen Milcheiweiß und Eiereiweiß begegnen, veranlaßten die Verfasser, die serologische Nachweismethode als einfaches routinemäßiges Verfahren auszuarbeiten, ein Gebiet, das zu Unrecht in den lebensmittelchemischen Laboratorien vernachlässigt wurde.

Die Herstellung des Milcheiweißantisera gelang durch Immunisieren von zwei- bis dreijährigen Kaninchen und Blutentnahme einige Tage darauf. Als Antigene dienen die wässrigen Extrakte aus den Fleischwaren. Für das chemische Laboratorium eignet sich die Agargel-Platte für die Diffusionsmethode nach OUCHTERLONY vorzüglich; sie gestattet, die Resultate nach 10 bis 16 Stunden abzulesen. Eine quantitative Erfassung ist hingegen nicht möglich.

Die Verfasser hoffen durch Lyophilisierung der Antisera eine bessere Haltbarkeit des Titers zu erreichen.

Im Vergleich mit der soeben bekanntgewordenen Hämagglutinationsmethode nach HERRMANN, die quantitativ arbeitet, besitzt das beschriebene Verfahren den Vorteil der Einfachheit und raschen Durchführbarkeit.

Autoreferat

J. VAN BUREN und H. NEUKOM (Zürich), *Versuche zur Isolierung eines Proanthocyanidins aus Äpfeln*

Als Proanthocyanidine bezeichnet man diejenigen Flavonoide, die beim Erhitzen mit Mineralsäuren rot gefärbte Anthocyanidine geben. Aus Äpfeln (Sorte Walldörfler) konnte ein Proanthocyanidin in reiner Form isoliert werden, welches bei der Hydrolyse Cyanidin und (–)Epicatechin ergab. Bei der Verbindung handelt es sich wahrscheinlich um ein dimeres Proanthocyanidin, welches aus einem Molekül (–)Epicatechin und einem Molekül Leukocyanidin besteht. Mögliche Bindungsarten werden diskutiert.

Autoreferat

Der Ausbau der Eidgenössischen Technischen Hochschule und ihrer Anstalten

Pressekonferenz

Am Montag, den 23. August 1965, fand an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich eine Pressekonferenz statt. Zu Beginn orientierte der Präsident des Schweizerischen Schulrates, Professor H. PALLMANN, über die geplante bauliche Entwicklung der ETH und der mit ihr verbundenen Anstalten, für welche der Bundesrat in seiner Botschaft Nr. 9289 vom 9. Juli 1965 die Bundesversammlung ersucht, einen Gesamtkredit von 444 Millionen Franken zu bewilligen. Zusammenfassend können für diesen Ausbau folgende Richtlinien aufgestellt werden: Die ETH muß eine höchstqualifizierte Lehr- und Forschungsanstalt bleiben, an welcher auch das Vertiefungsstudium nach dem Diplom (*postgraduate-Ausbildung*) organisiert werden muß. Nach dem Vollausbau soll die Gesamtzahl der Studierenden bis zum Diplom 8000 nicht überschreiten; für das Vertiefungsstudium stehen dann noch 1000 bis 2000 Plätze zur Verfügung. Für ausländische Studenten stehen 15 bis 20% der Plätze zur Verfügung. Die Institute der ETH werden hauptsächlich an zwei Standorten in Zürich entwickelt und betrieben: im ETH-Zentrum und in der Außenstation Höggerberg. Die mit der ETH verbundenen Anstalten werden aus dem ETH-Zentrum in die Umgebung der Stadt Zürich verlegt, da ihnen keine direkten Unterrichtsaufgaben zukommen. So ist z.B. vorgesehen, die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf neben der EMPA zu erbauen. Auch die Versuchsanstalt für Wasserbau und Erdbau (VAWE) soll demnächst verlegt werden; Zeitpunkt und Standort sind noch ungewiß. Durch die Verlegung dieser Anstalten wird im ETH-Zentrum Platz für die Entwicklung der dort verbleibenden Anstalten geschaffen. In der Außenstation Höggerberg (46 h) sollen diejenigen Abteilungen errichtet werden, welche einigermaßen spezifische Studienpläne haben, große Institute oder Raum für großflächige Freilandversuche benötigen. Es sind dies die Physik-institute inkl. Molekularbiologie und Biophysik, die Abteilungen für Architektur, Forstwirtschaft und Landwirtschaft sowie die Biologieinstitute der Abteilung für Naturwissenschaften. Durch diese Verlegungen wird im ETH-Zentrum wiederum Platz frei. Ferner ist in der Außenstation eine studentische Wohnsiedlung mit 800 bis 1000 Betten vorgesehen. Im ETH-Zentrum sollen folgende Zweige verbleiben und in den kommenden Jahren entwickelt werden: die Abteilungen für Bauingenieurwesen, Maschineningenieurwesen, Elektrotechnik, Chemie und Pharmazie, die Institute für Geologie, für Kristallographie und Petrographie, für Geographie, für Photographie, für Hygiene und Arbeitsphysiologie, für Orts-, Regional- und Landesplanung, für angewandte Mathematik und für mathematische Statistik. Im Hauptgebäude verbleiben und werden nach Bedarf entwickelt u. a. die Abteilungen für Kulturtechnik und Vermessung, für Militärwissenschaften und für Freifächer, die Hauptbibliothek und die Verwaltung.

Anschließend an diese Orientierung wurden das ETH-Zentrum und die Gebäude für die Neubauten der EAWAG in Dübendorf und der Außenstation Höggerberg besichtigt und dabei die vorgesehenen Projekte erläutert.

H. Arm

Economie Wirtschaft Economia

Argentinien

Am 10. August 1965 hat der argentinische Senat ein Gesetz verabschiedet, das eine Neuordnung des Einfuhrverfahrens zum Gegenstand hat. Nach diesem Erlaß werden alle bisherigen Zölle und Recargos durch eine einzige Einfuhrabgabe ersetzt. Diese wird auf dem *cif*-Wert der eingeführten Ware erhoben, sofern nicht ein offizieller Indexwert festgesetzt worden ist, der über dem Warenwert liegt.

Indonesien

Laut einem Erlaß des indonesischen Kabinettspräsidiums vom 11. Juni 1965 hat die Beschaffung von Einfuhrwaren für die Ministerien und sonstigen staatlichen Stellen ausnahmslos über die Staatshandelsgesellschaften zu erfolgen, insbesondere dann, wenn Kreditvereinbarungen getroffen wurden.

Libanon

Das libanesische Wirtschaftsministerium erließ neue Bestimmungen über die Erteilung und Erneuerung von Einfuhr-lizenzen. Darnach werden nunmehr Genehmigungen von Einfuhranträgen annulliert, sofern der Antragsteller nicht inner-

halb von drei Monaten nach Benachrichtigung durch die zuständigen Stellen für die Ausstellung einer Einfuhrlizenz sorgte. Diese hat im wesentlichen statistische Bedeutung.

Mozambique

Gemäß einer neu eingeführten Sondersteuer müssen Importeure und Exporteure auf ihre Transaktionen nunmehr eine Steuer von 1% bezahlen. Aus den Einnahmen dieser Steuer soll die Wirtschaftswerbung im Ausland finanziert werden.

Nigeria

Im Zusammenhang mit den Assoziierungsverhandlungen Nigerias mit der EWG wendet dieses Land seit dem 16. August 1965 die Brüsseler Zollnomenklatur an.

Syrien

Gemäß Gesetz Nr. 161 vom 7. Juli 1965 ist es nunmehr ausländischen Herstellern von Pharmazeutika in Syrien gestattet, auf eigene Kosten wissenschaftliche Beratungsbüros zu errichten. Diese sollen der Beratung syrischer Ärzte und der Werbung für den Absatz ausländischer Arzneimittel dienen.

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1965, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juli 1965	Total Jan.-Juli 1965	Juli 1964	Total Jan.-Juli 1964	Juli 1965	Total Jan.-Juli 1965	Juli 1964	Total Jan.-Juli 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3313	22340	3002	20337	16550	103809	12613	91658
Organische chemische Erzeugnisse	29	67262	462041	54018	386621	42000	314006	45213	271713
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	53924	329352	45435	273583	7503	52897	6999	48557
Düngemittel	31a	290	1443	369	1809	5665	29239	5965	27951
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	57629	373409	58066	367330	12315	82633	11452	70280
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	9270	67925	9009	55615	4299	36555	4955	32468
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4972	32742	5195	31874	3784	25444	3356	22003
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	566	3714	619	4748	1274	9641	1627	8270
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	430	1914	173	1358	502	2683	378	2426
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	28	137	16	83	383	2878	546	2803
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	14902	95971	10056	82074	8718	55918	7558	45387
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	13301	83024	10848	71021	25651	166952	23385	145093
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3533	23403	3171	24684	18237	113972	18602	115577
Total		229420	1497415	199977	1321137	146881	996627	142649	884186

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:

+ 14,7 % + 13,3 %

+ 3,0 % + 12,7 %

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 1510.01, 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

Gesamtschweizerische Ausfuhr
aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1965, kumulativ für Januar – Juli 1965,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Juli 1965	Juli 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Juli 1964
Maschinen und Apparate	266 890	23,7	1 599 506	234 555	23,9	1 491 209
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	68 169	6,1	424 819	53 111	5,4	362 900
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 106	4,4	310 165	42 458	4,3	276 000
Diverse Fahrzeuge	6 486	0,6	47 504	4 606	0,5	35 778
Diverse Metalle	69 690	6,2	441 588	55 012	5,6	356 489
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	43 724	3,9	275 287	30 935	3,1	203 428
Uhren	147 000	13,1	943 956	137 525	14,0	862 090
Chemische Erzeugnisse	229 420	20,4	1 497 415	199 977	20,4	1 321 137
Textilien*	103 051	9,2	731 408	98 621	10,0	699 238
Erzeugnisse übriger Industrien	139 186	12,4	876 797	125 231	12,8	798 006
Total	1 123 722	100,0	7 148 445	982 031	100,0	6 406 275

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 14,4 %

+ 11,6 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Juli 1965	Juli 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Juli 1964
Maschinen und Apparate	158 299	11,4	984 493	162 836	11,3	1 052 939
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	61 001	4,4	414 058	61 323	4,5	377 995
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	26 391	1,9	178 560	23 990	1,7	159 685
Diverse Fahrzeuge	118 891	8,6	889 270	119 419	8,7	965 535
Diverse Metalle	167 826	12,1	1 149 569	157 717	11,5	993 673
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	37 217	2,7	283 749	34 729	2,5	239 960
Uhren	5 745	0,4	42 379	4 895	0,4	33 159
Chemische Erzeugnisse	146 881	10,6	996 627	142 649	10,4	884 186
Textilien*	113 034	8,2	843 462	121 058	8,8	871 664
Erzeugnisse übriger Industrien	550 840	39,7	3 411 659	542 219	39,6	3 517 957
Total	1 386 125	100,0	9 193 826	1 370 835	100,0	9 096 753

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 1,2 %

+ 1,1 %

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 5. Herausgegeben von S. MEITES. Academic Press, New York/London 1965. – Der 5. Band der *Standard Methods of Clinical Chemistry* enthält ausführliche Beschreibungen der folgenden Methoden: Collection and preservation of specimens (SEYMOUR WINSTON), Sources of error in clinical chemistry (WENDELL T. CARAWAY), Principles of automatic chemical analysis (LEONARD T. SKEGGS), Blood ammonia (HAROLD O. CONN), Bilirubin (modified JENDRASSIK and GROF) (S. RAYMOND GAMBINO), Bilirubin (modified MALLOY and EVELYN) (RODERICK P. MACDONALD), Recommendation on a uniform bilirubin standard, Total and free cholesterol (BENNIE ZAK), Cholesterol (primary standard) (NATHAN RADIN), Chloride in Sweat (FRANK A. IBBOTT), Ultramicro glucose (enzymatic) (SAMUEL MEITES), Lead in blood and urine (EUGENE W. RICE, DEAN C. FLETCHER, AGNES STUMPF), Magnesium (fluorometric) (RALPH E. THIERS), Magnesium (titan yellow) (DANIEL H. BASINSKI), Methemoglobin (ADRIAN HAINLINE), Osmolality of serum and urine (ROY B. JOHNSON, HANS HOCH), pH and P_{CO_2} (S. RAYMOND GAMBINO), Phenylalanine (WILLARD R. FAULKNER),

Alkaline and acid phosphatase (LOUIS BERGER und GUILFORD R. RUDOLPH), Total proteins in cerebrospinal fluid (colorimetric) (HOWARD S. FRIEDMAN), Total proteins in cerebrospinal fluid (turbidimetric) (EUGENE W. RICE), Salicylate (RODERICK P. MACDONALD), Urea nitrogen and urinary ammonia (ALEX KAPLAN), Xylose (MIRIAM REINER und HELEN L. CHEUNG). Es fällt bei diesem Band – im Vergleich zu früheren Bänden – auf, daß die Methoden durchwegs moderner geworden sind und daß zum erstenmal auch in Europa gebräuchliche Techniken berücksichtigt werden. Dies gilt vor allem für die Bestimmung des Bilirubins, der Glucose und der Phosphatasen. Wertvoll sind weiterhin die Empfehlungen für einen einheitlichen Standard zur Bilirubin- und Cholesterolbestimmung. Ebenfalls als wichtig hervorzuheben sind die Kapitel über die Sammlung und Haltbarkeit von Untersuchungsmaterial, über Fehlerquellen in der klinischen Chemie und schließlich über die Prinzipien der automatischen Analyse. Das Buch gehört in die Bibliothek eines jeden, der sich mit analytischen Problemen in biologischen und medizinischen Laboratorien beschäftigt.

R. Richterich

Dr. L. H. Baekeland. Von J. GILLIS. 139 Seiten. Herausgegeben von der Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en schone Kunsten van België, Brüssel 1965. Broschiert 525 fr. – Die Phenolharze gehören technologisch und wirtschaftlich zu den bedeutendsten Erzeugnissen der Kunststoffindustrie. Sie sind auch historisch und entwicklungsmäßig die ersten durch bewußte Synthese aufgebauten «künstlichen Harze». Schon 1872 beschrieb A. V. BAEYER in den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft* die zu harzigen Körpern führende Kondensationsreaktion zwischen Phenolen und Aldehyden. Aber für eine industrielle Ausbeutung der Reaktion war die Zeit damals noch nicht reif. Erst der Belgier LEO HENDRIK BAEKELAND (1863–1944) schuf die Voraussetzung für eine technische Verwertung dieser Reaktion und meldete das so gewonnene Kunstharz unter dem Namen «Bakelit» im Jahre 1908 zum Patent an, was den eigentlichen Impuls zur Entwicklung einer Industrie der Phenolharze auslöste. Professor J. GILLIS, Ehrenrektor der Universität Gent, hat es nun unternommen, auf Grund zahlreicher Dokumente ein lebendiges Bild vom Wirken L. H. BAEKELANDS zu zeichnen. Es ist ihm ausgezeichnet gelungen, unter Heranziehen von Briefen, Patenten, Veröffentlichungen, persönlichen Notizen und zahlreichen Illustrationen und Photographien, die zusammen mit autobiographischen Aufzeichnungen BAEKELANDS ein umfassendes und zum großen Teil unbekanntes historisches Material darstellen, eine Biographie zu präsentieren, welche den Erfinder und den Wissenschaftler, den Industriellen und den Menschen LEO HENDRIK BAEKELAND als markante Persönlichkeit erstehen läßt. Dem Autor ist für sein gelungenes Werk zu danken, besonders wenn man auch bedenkt, daß die chemische Literatur unaufhaltsam anschwillt, wobei leider ein offensichtliches Manko an historischen und biographischen Arbeiten zu verzeichnen ist.

E. Rey

Fortschritte der Arzneimittel-Forschung, Band 8. Herausgeber: E. JUCKER. 530 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1965. Gebunden Fr. 115.–. – Vor Jahresfrist wurde an dieser Stelle über die Bände 6 und 7 von JUCKERS «Arzneimittel-Forschung» berichtet. Zurzeit liegt bereits der reichhaltige 8. Band der Serie vor. – Das diesjährige Werk ist ausbalanciert zwischen pharmakologisch-chemischen und biochemischen Beiträgen, ein Zeichen, wie die Biochemie an Bedeutung gewinnt und ihren Raum im pharmazeutisch-chemischen Denken beansprucht, auf der andern Seite aber auch, wie die reine Chemie, sei es Naturstoffchemie oder Synthese, zur Selbstverständlichkeit wird und zugunsten der Biochemie an Dramatik verloren hat. Sind es auch erst einzelne Steine des biochemischen Mosaikbildes, die festlegbar sind, so erlauben sie doch in zunehmendem Maße Schlüsse und Spekulationen über das Aussehen des Gesamtmosaiks. Die drei chemischen Beiträge sind: Die Chemotherapie der Amoebiasis (G. WOOLFE, Boots, Nottingham), Morphin-Antagonisten (Narcotic Antagonists, S. ARCHER und L. S. HARRIS, Sterling Winthrop, Rensselaer N. Y.) und Chemotherapie des Krebses (J. A. MONTGOMERY, Birmingham, Alabama). Biochemischen Einschlag haben: Biochemische Effekte zentral wirksamer Drogen (L. DÉCSI, Pécs, Ungarn), Biologische Oxydation und Reduktion am Stickstoff aromatischer Amino- und Nitro-Derivate und ihre Folgen für den Organismus (H. UEHLEKE, Tübingen) und: Einige Biochemische und pharmakologische Eigenschaften anti-inflammatorischer Drogen (M. W. WHITEHOUSE, Oxford). – Es sind vor allem vier Beiträge, die für den Arzneimittelchemiker hochaktuell sind. Da ist die ausgezeichnete Abhandlung zu nennen, die WHITEHOUSE dem fast unübersichtlichen Komplex der Kollagenkrankheiten und deren Behandlung durch entzündungshemmende Stoffe angeeignet läßt. Dann ist das ungelöste Problem des ungeordneten Wachstums immer wieder aktuell, vor allem, wenn vom derzeitigen Stand der Krebsforschung eine derart vollständige Auslegeordnung erstellt wird wie im Artikel von MONTGOMERY. Schließlich steht heute die Suche nach Analgetika, die gleichzeitig einen Morphinantagonismus aufweisen, im Vordergrund der Forschung, wobei ARCHER und HARRIS mit Recht die bis jetzt ordentlich zwiespältigen Ergebnisse der Morphinantagonisten betreffend ihren analgetischen Fähigkeiten am Menschen hervorheben. Neuerdings ließ sich zwar eine starke Analgesie am Menschen manifestieren, die aber zum Teil von starken Nebenwirkungen begleitet zu sein scheint. Mit Recht macht WOOLFE in seiner Abhandlung über die Chemotherapie der Amoebiasis darauf aufmerksam, daß eine gute Auswahl von Mitteln zur Beherrschung der einfachen und schweren Intestinalformen vorhanden ist, daß aber das Problem der weitverbreiteten Leberinfektionen (Amoebenhepatitis) noch keinesfalls als gelöst betrachtet werden darf.

A. Marxer

Logarithmische Rechentafeln. Von F. W. KÜSTER, A. THIEL und K. FISCHBECK. XVI + 302 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. 94. bis 99., verbesserte Auflage. Gebunden DM 16,80.– Die neue Auflage der *Logarithmischen Rechentafeln* ist gegenüber der vorherigen (vgl. Besprechung in *Chimia* 16 [1962] 278) wenig verändert. Wiederum wurden die Atomgewichte und die davon abhängigen Größen auf den neuesten Stand gebracht, erstmals bezogen auf das Kohlenstoff-Isotop $^{12}\text{C} = 12,00$... Neu aufgenommen wurde eine Tabelle über Dichte und Gehalt wäßriger Perchlorsäure. Leider sind noch verschiedene, meist jedoch geringfügige Druckfehler zu finden (z. B. S. 7: Atomgewicht von Arsen 74,2916 anstatt richtig 74,9216). Durch Meldung aller beobachteten Fehler an den Herausgeber könnte wenigstens vermieden werden, daß sie aus der alten Auflage in die neue hinübergerettet werden, wie es im vorliegenden Fall teilweise geschehen ist.

Hj. Buser

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Methoden der organischen Chemie** (HOUBEN-WEYL). Herausgegeben von E. MÜLLER, unter Mitwirkung von O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. 4., völlig neu gestaltete Auflage. Band X, Teil 3: *Stickstoffverbindungen* I/3. Von R. STROH. XLIII + 971 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1965. Gebunden DM 255.– (Subskriptionspreis DM 229,50).
- Chemical Thermodynamics.** A Course of Study. Von F. T. WALL. Second Edition. X + 451 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1965. Gebunden 66 s.
- Biochemistry of Quinones.** Von R. A. MORTON. XVIII + 585 Seiten. Academic Press, London/New York 1965. Gebunden 117 s 6 d.
- Chemistry and Technology of Explosives**, Vol. 2. Von T. URBANSKI. XII + 517 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden £ 6.
- Advanced Practical Inorganic Chemistry.** Von D. M. ADAMS und J. B. RAYNOR. XIV + 182 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 37 s.
- High Pressure Chemistry.** Von R. S. BRADLEY und D. C. MUNRO. VIII + 186 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 21 s.
- Trockner einteilen, ordnen, benennen, benummern.** Von K. KRÖLL. Schilde-Schriftenreihe, Band 6. 53 Seiten. Benno Schilde Maschinenbau AG, Bad Hersfeld 1965. Broschiert.
- The Alkaloids**, Part II. Von K. W. BENTLEY. The Chemistry of Natural Products, Vol. VII. 260 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 51 s.
- Metabolism of Steroid Hormones.** Von R. I. DORFMAN und F. UNGAR. VIII + 716 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 32.00.
- The Alkaloids. Chemistry and Physiology.** Vol. VIII: *The Indole Alkaloids*. Von R. H. F. MANSKE. XVI + 861 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 32.00.
- Newer Redox Titrants.** Von A. BERKA, J. VULTERIN und J. ZYKA. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 22. X + 246 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden 60 s.
- Lignin Biochemistry.** Von W. J. SCHUBERT. X + 131 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 8.00.
- Inorganic Chemistry.** A Concise Text. Von J. BASSETT. VIII + 347 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 30 s.
- Nouveau traité de chimie minérale.** Tome VIII, 2^e fascicule: *Silicium*. Von R. CALAS, P. PASCAL und J. WYART. XL + 678 Seiten. Masson & Cie, Paris 1965. Gebunden 120 F.
- Materialprüfung und Versuchswesen in der Schweiz und im Auslande.** Von E. FUETER und E. AMSTUTZ. 800 Seiten (Lexikonformat). Verlags-AG, Thun 1965. Gebunden Fr. 59.–.
- Treatise on Analytical Chemistry.** A Comprehensive Account in Three Parts. Part I: *Theory and Practice*, Vol. 6. Herausgegeben von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING unter Mitwirkung von E. B. BANDELL. Seiten 3347 bis 4246. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 175 s.
- Distillation.** Technique of Organic Chemistry, Vol. IV. Herausgegeben von E. S. PERRY und A. WEISSBERGER. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. XX + 838 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 180 s.

Sicherheit in der chemischen Industrie

Dieses immer aktuell bleibende Thema wurde an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 6. Februar 1965 in Basel in sieben Vorträgen behandelt. Fünf dieser Vorträge kommen im Oktober- und im November-Heft zum Abdruck.

Aufbau und Arbeitsweise einer Sicherheitsorganisation im Chemiebetrieb*

Von A. SCHAERLI

CIBA AG, Basel

Vorerst sollen die Vorkehrungen und Maßnahmen für Notfälle, wie sie als Bestandteil einer betrieblichen Sicherheitsorganisation vorbereitet sein müssen, am Beispiel eines Ereignisablaufes aufgezeigt werden.

Lassen wir dazu vor unserem geistigen Auge ein mehrstöckiges, Lösungsmittelverarbeitendes Fabrikationsgebäude entstehen mit seinen Reaktionsbehältern, Aufarbeitungskesseln, Destillationseinrichtungen, Filter- und Trocknungsapparaten, samt den verzweigten Leitungssystemen für die Zuführung flüssiger und gasförmiger Chemikalien. Ein Betriebsleiter, ein Meister und seine Vorarbeiter sind hier mit einer Belegschaft von rund dreißig Mann – eingesetzt im Tag- und Nachtbetrieb – für die Fabrikation verantwortlich. Ein normaler Arbeitstag geht eben seinem Ende entgegen.

Plötzlich erfolgt ein Knall im ersten Stockwerk, eine Explosion mit Feuer und Rauchentwicklung im Gefolge.

Der erste Mann, der sich gefaßt hat, ist ein qualifizierter Schichtarbeiter, der schon wiederholt an Instruktionkursen und praktischen Übungen über das Verhalten bei Brand- und Gasausbruch teilgenommen hat. Er rennt zum nächstgelegenen Feuermelder und drückt den Knopf: Alarm in der Feuerwehrentrale, und gleichzeitig heulen im ganzen Bau die Alarmsirenen – auf- und abschwellender Ton während sechzig Sekunden – das Signal für die Belegschaft, den Bau zu Fuß zu verlassen und vordem die vom Betriebsleiter schriftlich fixierten Manipulationen an den Apparaturen vorzunehmen, wie z.B. Abstellen des Heizdampfes und der Chemikalienzufüsse, Einschalten der Kühlungen; die Rührwerke bleiben in Betrieb. Der Besammlungsort ist allen bekannt. Hier werden die Mitarbeiter gezählt und Vermißte ermittelt.

Die Hausfeuerwehr, wie sie in allen Betrieben und Laboratoriumsgebäuden ausgebildet wird, besammelt sich, um bis zum Erscheinen der Werkfeuerwehr die nötigen Maßnahmen zu treffen. Sie handelt nach dem Grundsatz: Retten, halten, löschen. Sie sucht nach Verletzten und Verirrten. Ein Mann mit Schockanzeichen wird mit einem der auf jedem Stockwerk vorhandenen Tragtücher hinausgetragen und erhält die in der Hausfeuerwehr geübte erste Hilfe. Löschdecke und Löschbrause, die ebenso leicht greifbar sind, werden glücklicherweise nicht benötigt. Die Türen der Brandabschnitte des Baues werden geschlossen. Eine Equipe greift zum bereitstehenden 100-kg-Staublöcher – sie kennt die Gefahr der Rückzündungen bei Staubeinsatz. Darum legt eine andere Equipe eine Schlauchleitung vom Hydranten im Treppenhaus. – Auf Wasser empfindliche, leicht brennbare oder sonst gefährliche Chemikalien in mobilen Behältern werden weggeschafft.

Nach vier Minuten trifft der Alarmzug der Werkfeuerwehr ein, zwanzig Mann mit Krankenwagen, Tanklöschfahrzeug, Gasschutzgeräten und allen Hilfsmitteln, um in wenigen Sekunden mit Wasser, Staub oder Schaum die Brandbekämpfung, Kühlung der Objekte sowie die Suche nach Vermissten aufzunehmen und Verletzte zu betreuen. Der Kommandant orientiert sich und löst Großalarm aus, dem weitere sechzig bis achtzig werksangehörige Feuerwehrleute Folge leisten werden. Der Ereignisdienst, wie er für Katastrophenfälle vorbereitet ist, wird aufgeboten und die städtische Brandwache über den Vorfall orientiert.

Wie sieht nun diese Organisation aus und wie spielt der ganze Einsatz? (Abb. 1)

Der Feuerwehrkommandant setzt von seinem Kommandoposten aus den Alarmzug und die weiteren zwei Löschzüge mit ihren Motorspritzen nach den eingeübten taktischen Grundsätzen ein, bildet eine Mannschafts-

* Vorgetragen am Symposium über Sicherheit in der chemischen Industrie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband am 6. Februar 1965 in Basel.

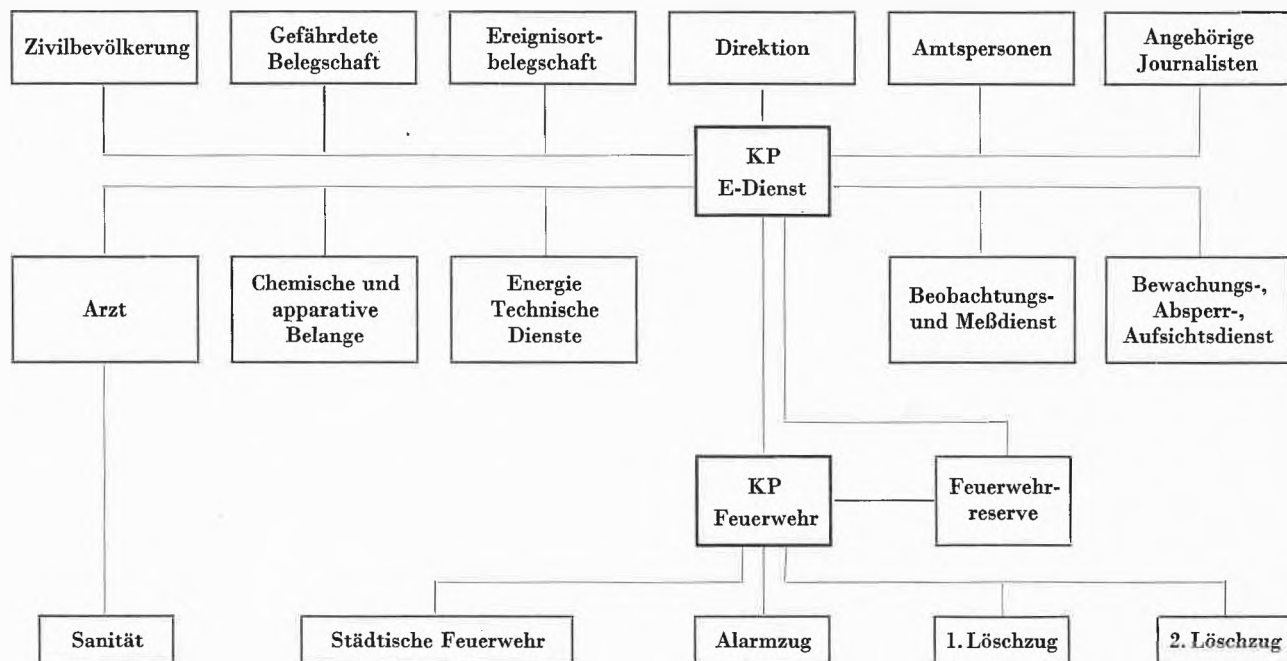


Abb. 1. Ereignisdienst

reserve und arbeitet mit der städtischen Brandwache zusammen, falls deren Beizug notwendig wird.

Vom Kommandoposten des Ereignisdienstes aus werden Lös- und Rettungsaktion und alle damit zusammenhängenden Maßnahmen beurteilt und koordiniert. Zum Ereignisdienst gehören der Arzt, dem ein Sanitätszug direkt unterstellt ist, ferner eine Anzahl Chemiker, Ingenieure und Spezialisten, denen folgende Aufgaben zufallen:

- Beratung des Feuerwehrkommandanten in chemisch-technischen Belangen zur Beurteilung von Sekundärgefahren im Brandobjekt – dazu gehört natürlich immer auch der betreffende Betriebsleiter oder der Meister –, man denkt dabei in erster Linie auch an den Schutz der im Einsatz stehenden Feuerwehrleute selbst.
- Energieversorgung und technischer Dienst.
- Beobachtungs- und Meßdienst.
- Bewachungs- und Absperrdienst.
- Kontakte mit der Belegschaft des Ereignisortes, der gefährdeten Belegschaft in benachbarten Gebäuden und der Zivilbevölkerung.
- Orientierung der Direktion, von Amtspersonen, Angehörigen und Journalisten.

Zum Rüstzeug dieser Ereignisdienstorganisation gehören u. a. kleinformatige Pläne aller brandgefährdeten Gebäude und Stockwerke, Pläne über Leitungstunnels, Wasser- und Energienetze und Chemikalienmerkblätter. Diese Unterlagen werden von der Feuerwehr bei ihren Einsätzen mitgeführt. Für gewisse Verbindungen steht Funk zur Verfügung.

Hier handelt es sich natürlich um ein Idealbild; im praktischen Falle wird das Zusammenspiel der verschiedenen Kräfte durch Friktionen und Unzulänglichkeiten gestört. Es ist deshalb notwendig, daß diese Organisation jährlich mindestens eine praktische Übung durchführt und zusätzlich Rahmenübungen im «Trockenen».

Das skizzierte Ereignis, wie es im angedeuteten Ausmaß zur seltensten Ausnahme gehört, soll die Bedeutung der im Chemiebetrieb zu treffenden Vorkehrungen und Maßnahmen für Notfälle aufzeigen. Es sind dies im wesentlichen

auf personellem Gebiete:

- Instruktion der Belegschaft mit Übungen über
 - Verhalten bei Störungen und Unfallereignissen
 - Brandbekämpfung
 - Erste Hilfe

auf technischem Gebiete:

- Feuermelder
- Fluchtwege
- Brandabschnitte
- stationäre Löschanlagen
- Feuerwehrmaterial
- sanitätsdienstliche Einrichtungen und Hilfsmittel

auf organisatorischem Gebiete:

- Werkfeuerwehr und Hausfeuerwehren
- Alarmorganisationen
- Katastrophenorganisation

Diese Vorkehrungen bzw. Maßnahmen für Notfälle sind ein wesentlicher Teil des Sicherheitskonzeptes, wie es in einem Chemiebetrieb klar formuliert und der laufenden Entwicklung angepaßt vorliegen muß. Dessen entschei-

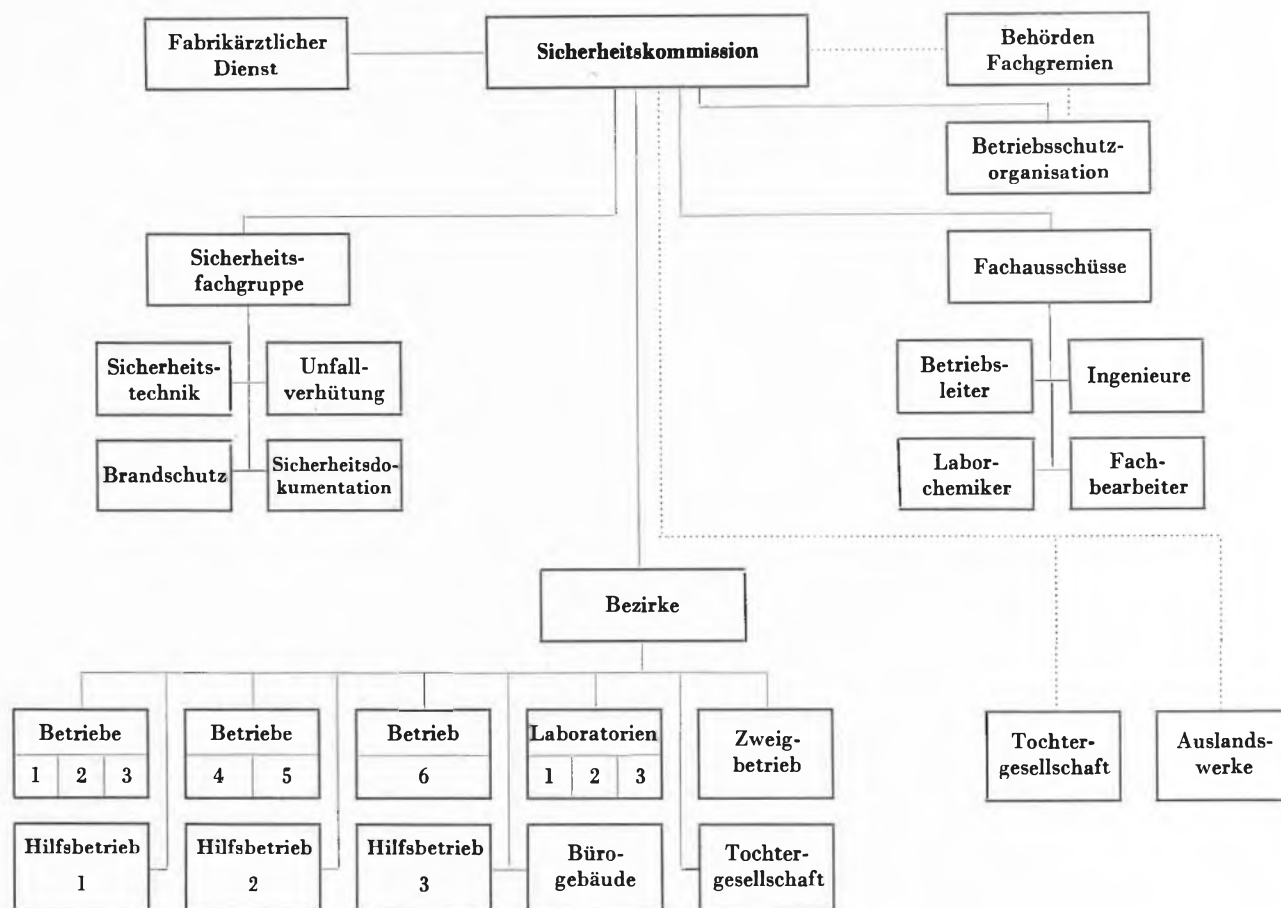


Abb. 2

dender Inhalt jedoch sind die Präventivvorkehrungen und -maßnahmen.

Hier liegt denn auch das Hauptwirkungsfeld der Sicherheitskommission. Sie hat den Auftrag, nach einheitlichen Grundsätzen und Richtlinien den Rahmen festzulegen, innerhalb welchem die Sicherheit im Werk gewährleistet werden muß. Dies mit dem Ziel, ein möglichst ausgeglichenes Sicherheitsniveau zu erreichen. Vertreter solcher Sicherheitskommissionen, wie sie heute wohl in allen größeren Chemiewerken als notwendige Institution existieren, sind auch Gesprächspartner der behördlichen Instanzen auf eidgenössischer oder kantonaler Ebene, wenn es darum geht, die Sicherheitsanforderungen für Neuanlagen festzulegen. Es existieren diesbezüglich bekanntlich verhältnismäßig wenig gesetzliche Grundlagen oder amtliche Verordnungen, die sich ohne weiteres auf unseren Industriezweig anwenden lassen. Damit ist auch der Spielraum für die zu fassenden Sicherheitsentscheide im Zusammenhang beispielsweise mit Bau- und Einrichtungsbewilligungen entsprechend groß. Das gute Einvernehmen mit den Behörden auf der Grundlage sachlicher Argumentationen, die auf das breite Feld industrieller Erfahrung abgestimmt sein müssen, ist demnach von ausschlaggebender Bedeutung. Die Expertenkommission der Schweizerischen Chemischen Indu-

strie erfüllt hier mit ihrem periodischen Erfahrungsaustausch über Sicherheitsfragen eine wichtige Mission.

Abb. 2 zeigt das Organisationsschema einer Sicherheitskommission: Das Werk ist in dreizehn Sicherheitsbezirke aufgeteilt. Jeder Bezirk wird vom zuständigen Chef oder einem bezeichneten Stellvertreter sowie dem verantwortlichen Ingenieur betreut und in der Kommission vertreten. Diese Herren bieten Gewähr, daß Einzelentscheide von größerer Tragweite sowie Vorschriften und Richtlinien dem auf die Praxis abgestimmten Optimum in bezug auf Sicherheit und Wirtschaftlichkeit entsprechen. Gleichzeitig sind sie in ihrem Zuständigkeitsbereich auch verantwortlich für die Realisation der Kommissionsbeschlüsse.

Das ausführende Organ der Kommission ist die Sicherheitsfachgruppe. Sie umfaßt Mitarbeiter für Sicherheitstechnik, Brandschutz, Unfallverhütung und Sicherheitsdokumentation. Ihre wichtigsten Aufgaben sind:

- Studium sicherheitstechnischer Probleme und Beratung bei der Planung von Bauten und Einrichtungen,
- Abklärung chemischer Sicherheitsfragen in Zusammenhang mit Prozessen und Verfahren,
- Ausarbeitung von Merkblättern, Untersuchung und Auswertung von Unfällen und Gefahrensituation,
- Betreuung der Werkfeuerwehr.

In den Fachausschüssen werden in Zusammenarbeit mit der Sicherheitsfachgruppe die Probleme behandelt, Richtlinien und Weisungen ausgearbeitet, die in der Sicherheitskommission zur Diskussion stehen. So beispielsweise bezüglich

- Baukonzeption,
- Ventilation in Fabrikationsgebäuden,
- Anwendung von Schutzgasen,
- Maßnahmen beim Arbeiten im Innern von Apparaten,
- Maßnahmen gegen die Gefahren von statischer Elektrizität,
- Sicherheit in den Laboratorien,
- Behandlung bzw. Beseitigung von Chemikalienabfällen.

Eine spezielle Stellung nimmt der Fabrikarzt ein: Er hat auf dem Gebiete des Arbeitsschutzes eine einzigartige zentrale Vertrauensstellung. Er befindet allein und abschließend darüber, ob Leute arbeitsfähig bzw. für Tätigkeiten unter bestimmten Umgebungseinflüssen einsatzfähig sind oder nicht.

Auf Grund der Resultate von periodischen Untersuchungen bestimmter Belegschaftsgruppen wirkt er von Fall zu Fall mit an der Gestaltung der Arbeitsplätze in bezug auf den Gesundheitsschutz.

Angeschlossen an die betriebliche Sicherheitsorganisation ist selbstverständlich auch die Betriebsschutzorganisation, deren Maßnahmen und Ziele sich in weitem Bereich mit dem Betriebssicherheitsgebiet decken.

Die Sicherheitskommission hilft durch ihr Wirken dem einzelnen Chef, die in seinem Arbeitsbereich innewohnenden Risiken auf das tragbare Maß zu vermindern. Der Vorgesetzte allein jedoch trägt die direkte Verantwortung für die Sicherheit in seinem Bereich. Auf dem apparate- und einrichtungstechnischen Gebiete kann er sich dabei auf den Ingenieur stützen, der hier eine Mitverantwortung übernimmt. Besondere Bedeutung kommt in den Betrieben der Mitarbeit des Meisters zu. Er ist der eigentliche Treuhänder in den Belangen des Unfallschutzes.

Welches sind nun die äußeren, d. h. praktischen Voraussetzungen, auf die sich die genannte Verantwortung abstützen läßt?

Jeder Arbeiter, Vorarbeiter, Meister, Betriebsleiter bis hinauf zum Direktor hat die in seinem Arbeits- bzw. Führungsbereich vorliegenden Gefahrenherde zu kennen und die damit verbundenen Risiken abzuschätzen. Der Vorgesetzte muß sich alsdann Rechenschaft geben über die Möglichkeiten zur Erhöhung der Sicherheit. Dabei gilt aber der Grundsatz, daß nirgends durch übertriebene oder gar prohibitive Sicherheitsmaßnahmen tragbaren Verantwortungen ausgewichen werden darf. Jede technische Maßnahme ist bei gleichzeitiger Prüfung ihrer wirtschaftlichen Aspekte auf die tatsächlichen Risiken abzustimmen. Unter diesen Risiken verstehen wir jene, die noch vorliegen, wenn alle zumutbaren organisatorischen und personellen Vorkehrungen getroffen sind, wie z. B.:

- Aufklärung, Anlernung und Ausbildung der Belegschaft,
- systematische Kontrolle bzw. Überwachung der Einrichtungen und Prozeßabläufe,
- verfahrenstechnische Anpassungen,
- zweckmäßige Ordnung und Lagerdisposition im Betrieb.

Die genannte Gefahrenübersicht erreichen wir durch die Aufnahme eines Gefahrenkatasters pro Betrieb bzw. Laboratoriumsgruppe nach genau definierten Gesichtspunkten.

Die damit verbundenen Erhebungen durch die verantwortlichen Chefs und ihre Mitarbeiter entreißen manchen Gefahrenherd dem Schlummer routinemäßiger Selbstverständlichkeit. Sie führen praktisch in jedem Falle zu Verbesserungen, oft in Form von Sofortmaßnahmen, und damit zu einer Hebung des Sicherheitsniveaus.

Die Kenntnis des im Gefahrenkataster schriftlich fixierten Istzustandes, der periodisch zu überprüfen ist, stellt nicht nur die Basis dar, auf welcher der einzelne Chef seiner Verantwortung gerecht werden kann, sondern sie ist gleichzeitig auch Ausgangspunkt aller Überlegungen der Sicherheitskommission und ihrer Fachgremien. Mit dem Gefahrenkataster als Grundlage werden so u. a. die periodischen Betriebsbegehungen durchgeführt zur Besprechung der Probleme an Ort und Stelle zwischen den verantwortlichen Vorgesetzten und Mitgliedern der Sicherheitskommission, im Beisein des Fabrikarztes, des Leiters der Unfallverhütungsstelle und des Feuerwehrkommandanten. Nur aus einer wirklich augenscheinlichen Gesamtübersicht lassen sich schließlich die Schlußfolgerungen ziehen für eine stetige und ausgeglichene Entwicklung des Sicherheitskonzeptes und eine sinnvolle Anwendung der dafür bereitzustellenden Investitionsbeträge.

Eine Schlüsselposition in der Sicherheitsorganisation hat die Unfallverhütungsstelle. Sie steht in unmittelbarem Kontakt mit den Leuten am Arbeitsplatz und ihren direkten Vorgesetzten. Sie hat dauernde Tuchfühlung mit dem Geschehen im Betrieb. Von ihr aus kommen die meisten neuen Impulse, die das Arbeitsgebiet Betriebssicherheit auf die Dauer beleben. Hier findet sich die permanente Möglichkeit, im Wechselspiel der Zusammenarbeit Einfluß zu nehmen auf Gestaltung und Schergewichtsbildung im Arbeitsschutzprogramm. Eine saubere Ursachenermittlung und eine aussagekräftige Statistik sind die Grundlagen für zielgerichtete Unfallverhütungsarbeit. Dazu muß man sich Zeit nehmen. Diese Zeit ist ja in jedem Falle kürzer als die Wartezeit, bis Verletzte oder Berufskranke die Arbeit wieder aufnehmen.

Besonderes Gewicht ist auf die Auswertung gefährlicher Ereignisse und Zustände ohne Verletzungs- bzw. Krankheitsfolgen zu legen. Das Verhältnis zwischen Unfallereignissen ohne Personenschäden und Ereignissen

mit Verletzten ist statistisch mit 10:1 belegt. Diese große Zahl von billigen Lektionen – Sachschäden zählen ja nicht so sehr – muß man sich zunutze machen. Es sollen uns nicht erst die Verletzten und Kranken daran erinnern, was wir hätten vorkehren müssen.

Was hier dargelegt wurde, ist *eine* mögliche Lösung des Aufbaues und der Arbeitsweise einer Sicherheits-

organisation. Jedes Unternehmen beschreitet hier seinen eigenen Weg. Entscheidend für den Erfolg der Sicherheitsanstrengungen sind aber in keinem Falle die Art der Organisation, die Reglemente oder Vorschriften, sondern allein die Einstellung des einzelnen zu diesen Problemen, von der Spitze der Hierarchie bis zum letzten Mitarbeiter.

Aspekte der Sicherheit bei der Planung chemischer Anlagen und Laboratorien*

Von WALTER LOOSE

J. R. Geigy AG, Basel

Der im folgenden behandelte Problemkreis läßt sich in vier Themen unterteilen:

1. die spezifischen Gefahrenmomente chemischer Anlagen,
2. die Wirkungsrichtung der Ereignisse,
3. der Wirkungsbereich und die Ausbreitung eines Ereignisses,
4. die Anlageplanung vom Aspekt der Sicherheit.

Bei allen Überlegungen, die bei der Planung chemischer Anlagen gemacht werden, ist es unsere höchste Pflicht, den Menschen vor Schaden zu schützen, und erst in zweiter Linie, an den Schutz der Anlagen zu denken. Die Ausführungen gelten ausschließlich den Anlagen der traditionellen chemischen Industrie und nicht den speziellen Problemen der Sprengstoffindustrie und der Kernindustrie (Strahlenschutz). Sie sind ferner beschränkt auf die spezifischen Gefahren der chemischen Anlagen und behandeln nicht die Probleme des Transportes, des Güterumschlages usw.

1. Die spezifischen Gefahrenmomente der chemischen Anlagen

Die spezifischen Gefahrenmomente chemischer Anlagen umfassen alle Einwirkungen der chemischen Produkte auf den Menschen und auf die Apparaturen. Diese Einwirkung kann eine direkte oder eine indirekte sein. Bei der direkten Einwirkung wird der Mensch durch das Produkt zufolge seiner Toxizität unmittelbar in seiner Gesundheit geschädigt. Auf die sich hieraus ergebenden Sicherheitsmaßnahmen kann im vorliegenden Rahmen nicht eingegangen werden, obwohl sie bei der Planung chemischer Anlagen in mannigfachster Weise ebenfalls zu berücksichtigen sind, z. B. bei der Prozeßführung und Lagerung der Produkte in geschlossenen Apparaturen und Behältern, bei der Einrichtung wirksamer Lüftun-

gen bei Anlagen, bei denen die geschlossene Arbeitsweise nicht vollständig durchgeführt werden kann, usw.

Bei den indirekten Einwirkungen wird der Mensch durch sekundäre Folgen der Produkte in Mitleidenschaft gezogen. Solche indirekte Einwirkungen sind z. B.

- die langsame Einwirkung der Produkte auf die Anlagen, also die Korrosion, welche die Gefahr des Einsturzes von Konstruktionen oder des Berstens von Anlageteilen in sich birgt;
- die speziellen Zustandsformen der Produkte, wie etwa unter Druck verflüssigte Gase, welche bei Wärmeeinwirkung zum Bersten von Behältern führen können;
- die Zersetzung chemischer Produkte, welche ebenfalls mit Berstgefahr von Behältern verbunden sein kann (z. B. spontane Polymerisationsexplosion von Äthylenoxyd);
- das Verhalten chemischer Produkte mit den Umgebungsmitteln Luft und Wasser, z. B.
 - die Bildung explosionsfähiger Gas- oder Dampf-Luft-Gemische,
 - die Abspaltung von Wasserstoff bei der Einwirkung von Wasser auf Natrium;
- das Verhalten der chemischen Produkte in Reaktion; insbesondere bei exothermen Reaktionen, welche einen raschen Temperatur- und Druckanstieg und damit ebenfalls eine Berstgefahr von Reaktionsbehältern zur Folge haben können.

Jede Anlage ist primär so zu konzipieren, daß sie die ihr zugedachte Aufgabe *im normalen Prozeßablauf* erfüllen kann. Bei der Wahl der Verfahren und Anlagen ist diese Forderung weitestgehend zu beachten und dafür zu sorgen, daß keine *abnormalen Ereignisse* eintreten. Die mannigfachsten Zufälle, verbunden mit der menschlichen Unzulänglichkeit, werden uns aber vor solchen abnormalen Ereignissen niemals verschonen. Aufgabe einer seriösen Anlageplanung ist es nun, zu verhüten, daß solche *Ereignisse* zu *Unglücken* und zu *Katastrophen* führen.

* Vorgetragen am Symposium über Sicherheit in der chemischen Industrie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband am 6. Februar 1965 in Basel.

2. Die Wirkungsrichtung der Ereignisse

Wenn wir die im ersten Abschnitt aufgezählten, für die chemische Industrie spezifischen Gefahrenmomente näher betrachten, so können wir vier typische Ereignisse unterscheiden, und zwar:

- a) die Ausbreitung und Verteilung von giftigen oder brennbaren Gasen und Dämpfen als Folge von Undichtheit, oder Bersten von Lagerbehältern, von Reaktionsapparaturen oder von Teilinstallationen solcher Anlagen;
- b) der Brand, als Folge der Zündung fester oder ausgeleiteter flüssiger Produkte;
- c) die Verpuffung, als Folge der Zündung von explosionsfähigen Dampf- oder Gas-Luft-Gemischen. Die Verpuffungsgefahr besteht insbesondere beim Ausströmen von brennbaren Dämpfen aus Druckbehältern oder Reaktionsapparaturen sowie beim Ausfließen von brennbaren Flüssigkeiten mit Temperaturen über dem Flammpunkt;
- d) die Explosion, als Folge des Berstens von Behältern oder Reaktionsapparaten bei Drucksteigerungen über den Berstdruck des Apparates.

Die einzelnen Ereignisse sind in bezug auf ihren Wirkungsbereich, wie die folgenden Abschnitte zeigen, recht unterschiedlich.

2.1 Die Ausbreitung von Gasen und Dämpfen

Weitaus die meisten der in der chemischen Industrie verarbeiteten Gase und Dämpfe sind schwerer als Luft, doch gibt es auch hier Ausnahmen, wie Wasserstoff H_2 mit einem Mol-Gewicht von 2, Methan mit einem Mol-Gewicht von 16, Ammoniak mit einem Mol-Gewicht von 17, u. a. m. Im allgemeinen werden sich also Gase und Dämpfe über größere Gebiete direkt über dem Boden in die Fläche verteilen, und sie werden sich insbesondere in Bodenvertiefungen und Kellern ansammeln. In kleinen Räumen wird dies weniger ausgeprägt sein als über größere Gebiete (Teile des Werkes oder dessen Umge-

bung). Im letzteren Falle werden die momentanen Witterungsverhältnisse (Wind) auch mitspielen. Die Wirkungsrichtung ist also vorwiegend horizontal über die Fläche, der Wirkungsbereich hängt im wesentlichen von der ausströmenden Menge ab (Abb. 1). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur möglichen Fluchtgeschwindigkeit von Menschen relativ langsam bis mittelschnell. Bei genügend rascher Alarmierung der Belegschaft wird diese in der Regel flüchten können. Kritischer werden die Verhältnisse, wenn eine rasche Alarmierung der Personen in umliegenden, dicht besiedelten Gebieten nicht gewährleistet werden kann.

In geschlossenen Räumen (Fabrikationsbauten) wird sich eine Ausbreitung auf die umliegenden Gebiete auch erheblich verzögern lassen, sofern das Gebäude nicht durch andere Ereignisse bereits Schaden erlitten hat.

2.2 Der Brand

Ein wesentliches Merkmal des Brandes ist dessen rasche Ausbreitung nach oben, bedingt durch den starken Auftrieb der heißen Luft und Verbrennungsgase. Immerhin müssen wir auch mit einer langsameren Ausbreitung in horizontaler Richtung und nach unten rechnen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit nach diesen Richtungen kann durch ausfließende brennbare Flüssigkeiten unter Umständen stark beschleunigt werden.

Sofern ein Gebäude aus brennbarem Material (Holz) besteht, kann eine Ausbreitung nach allen Richtungen rasch um sich greifen. Diesen Fall dürfen wir aber für moderne Anlagen der chemischen Industrie wohl ausschließen. Dazu kann die Eindämmung eines Brandes in der Fläche mit relativ einfachen Mitteln (Brandmauern, Brandabschnitten) erreicht werden.

Im allgemeinen dürfen wir annehmen, daß die Wirkungsrichtung eines Brandes vorwiegend senkrecht nach oben weisen wird (Abb. 1). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Brandes wird mittel bis schnell sein. Man kann daher annehmen, daß bei Bestehen genügender Fluchtmöglichkeiten die sich im Raume aufhaltenden Personen flüchten können.

2.3 Die Verpuffung

Eine Verpuffung (Raumexplosion) tritt dann ein, wenn brennbare Gase oder Dämpfe ausströmen und sich nach Durchmischung mit der Raumluft entzünden. In der Regel, besonders bei größeren Räumen, werden diese nur zu einem kleinen Teil mit explosionsfähigen Gemischen erfüllt. Die Gemische sind ja auch nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich (Explosionsbereich) zündfähig. Wir werden es vielmehr in der Regel mit explosionsfähigen Schwaden, welche die Räume partiell durchschweben, zu tun haben.

Die Wirkungsrichtungen einer Verpuffung sind allseitig, also räumlich, und die Wirkung selbst kommt durch eine den Raum durchdringende Druckwelle zum

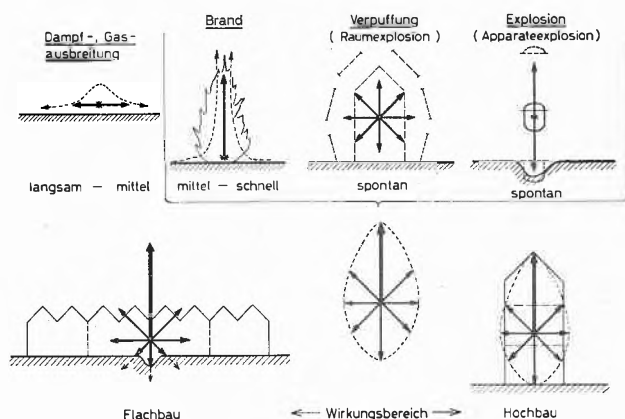


Abb. 1. Wirkungsbereich des Ereignisses

Ausdruck (Abb. 1). Solange diese Druckwelle genügend Expansionsmöglichkeit hat, wird sie kaum größeren Schaden an Anlagen anrichten können. Die sich im eigentlichen Verbrennungsbereich der Verpuffung aufhaltenden Personen werden allerdings stark in Mitleidenschaft gezogen. Im allgemeinen erleiden sie Verbrennungen, die zum Tode führen.

Das Vorhandensein explosionsfähiger Schwaden wird von der Belegschaft durch Geruchsempfindung meistens rasch wahrgenommen, so daß sich bei Verpuffungen selten Personen direkt in der Verbrennungszone aufhalten. Wenn die Zündung der Schwaden stattfindet, dann schreitet die Verpuffung spontan fort, so daß von diesem Moment an eine Flucht nur noch nach der Verpuffung möglich ist. Besonders gefährlich können sich Verpuffungen in geschlossenen, durch widerstandsfähige Wände verdämmten Räumen auswirken.

2.4 Die Explosion

Unter Explosion ist das spontane Bersten von Behältern und Reaktionsapparaturen zufolge Druckanstiegs über den Berstdruck zu verstehen. Derartige Druckanstiege können in Reaktionsbehältern bei exothermen Reaktionen unter Umständen sehr rasch erfolgen, so daß eine wirksame Entlastung in Frage gestellt sein kann.



Abb. 2. Kesselabblasversuche mit Berstplatten

Um über die Entlastungsmöglichkeiten von Reaktionsbehältern Aufschluß zu erhalten, sind ausgedehnte Versuche durchgeführt worden (Abb. 2). Ein 1500-Liter-Behälter wurde mit einer Berstplatte von 150 mm Durchmesser und einem Berstdruck von 3 atü ausgerüstet. Das Druckentlastungsrohr führte unter 45° nach oben geneigt ins Freie. Der Behälter wurde mit Wasser unter Zusatz eines Schäumungsmittels gefüllt und bis zum Berstdruck der Berstplatte aufgeheizt. Die Entlastung von 3 atü auf Normaldruck dauerte über eine Minute, wobei der gesamte Behälterinhalt von 1500 Liter durch das Entlastungsrohr auf ein Gebiet von etwa 2000 bis 3000 m² ausgespien wurde. Ungeachtet der sehr langen Entlastungszeit ist an die Katastrophe zu denken, die eintreten kann, wenn eine solche Berstscheibe z. B. unter dem Einfluß der Alterung schon bei normalem Reak-

tionsdruck bricht und einige tausend Liter brennbare Flüssigkeit ein Fabrikareal von etwa 50 auf 50 m in ein brennbares Flammenmeer einhüllen. Damit ist der Berstplatte keineswegs die Berechtigung zum Schutze von Druckbehältern abgesprochen. Bei ihrem Einsatz müssen aber die Wirkung einerseits und die eventuellen Folgen anderseits überprüft werden.

Grundsätzlich kann sich eine Apparateexplosion ähnlich wie eine Verpuffung sowohl durch weggeschleuderte Apparateile (Bruchstücke) wie durch die entstehende Druckwelle nach allen Richtungen, also räumlich, auswirken. Die Erfahrung zeigt, daß bei Reaktionsbehältern mit aufgeschraubten Deckeln die Deckelverschraubung im allgemeinen die schwächste Stelle ist und daß die Explosionswirkung dadurch ausgesprochen nach oben (wegfliegender Deckel) und nach unten (Reaktionswirkung auf den Behälterunterteil) gerichtet ist. Bei Einstückapparaten (verschweißte Konstruktionen) hat man mindestens die Möglichkeit, durch konstruktive Maßnahmen (Berststellen) eine solche einachsige vertikale Wirkungsrichtung zu erzwingen und dadurch die gefährlichere allseitige Wirkung zu unterdrücken. Wir dürfen also von der Annahme ausgehen, daß die Wirkungsrichtung einer Explosion vertikal verlaufen wird und die Flächenauswirkung eher bescheiden ist. Einige typische Unfälle der letzten Jahre haben dies mit aller Deutlichkeit gezeigt.

Der zeitliche Ablauf vom Beginn eines Ereignisses bzw. dessen Erfassung durch die Belegschaft bis zum Eintritt der Explosion kann sehr unterschiedlich sein. Oft wird noch eine angemessene Fluchtzeit vorhanden sein, in anderen Fällen wird dies nicht mehr der Fall sein. Die Explosion selbst erfolgt aber wieder ausnahmslos praktisch momentan, so daß nach der Explosion die Flucht auf diejenigen Personen beschränkt bleibt, welche durch die Explosion nicht allzustark verletzt wurden.

2.5 Überlagerung der Wirkungsrichtungen

Bei chemischen Anlagen, wie sie in der Schweiz üblich sind, können nun die zuvor geschilderten Ereignisse für sich einzeln, oder aber auch gleichzeitig eintreten.

Die Ausbreitung von Gasen und Dämpfen spielt eine besondere Rolle, wenn es sich um große Mengen, also vorwiegend um Großbehälter, handelt. Sie ist besonders bei der Planung ganzer Werke zu berücksichtigen. Demgegenüber hat diese Ausbreitung bei eigentlichen Produktionsanlagen, zumindest für die nachfolgenden Betrachtungen, eher eine untergeordnete Bedeutung, ohne sie hiermit bagatellisieren zu wollen.

Demgegenüber müssen wir mit einer Überlagerung von Brand, Verpuffung und Explosion durchaus rechnen. Das Resultat dieser Überlagerung ist eine ausgesprochene Wirkungsrichtung nach oben, eine etwas geringere nach unten und eine eher bescheidene nach den übrigen Richtungen.

3. Der Wirkungsbereich und die Ausbreitung eines Ereignisses

3.1 Das potentielle Gefahrenmoment

Für die Planung von Anlagen sind nun nicht nur die Wirkungsrichtungen, sondern auch die Wirkungsbereiche der möglichen Ereignisse von ausschlaggebender Bedeutung. Diese hängen wiederum vom potentiellen Gefahrenmoment der Anlage ab. In der Regel wird das potentielle Gefahrenmoment und der Wirkungsbereich um so größer sein, je größer die Menge der sie verursachenden gefährlichen Stoffe ist. Die Charakterisierung der vernichtenden Wirkung von Sprengstoffen durch deren Gewichtsangabe ist uns ja geläufig.

Eines der wesentlichen Grundprinzipien bei der Planung chemischer Anlagen wird es also sein, die Mengenanhäufung gefährlicher Stoffe nach Möglichkeit zu reduzieren. Dieses Prinzip wird man um so stärker beachten müssen, je größer die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Ereignisses ist. Wir sehen somit, daß wir nicht nur das potentielle Gefahrenmoment in Rechnung setzen müssen, sondern auch

3.2 die Wahrscheinlichkeit und das Risiko des Eintretens eines Ereignisses

Die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Ereignisses ist wiederum von verschiedenen Umständen abhängig, wie z.B.

- der Gefährlichkeit der Produkte;
- der Beherrschung des Prozeßablaufes mit diesen Produkten;
- der Natur des Prozesses, wie etwa kontinuierliches oder absatzweises Verfahren, Lagerung;
- der Umwelteinflüsse u. a. m.

So wird man größere potentielle Gefahren in Kauf nehmen können, wenn die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Ereignisses sehr klein gehalten werden kann. Dies wird etwa zutreffen für die Lagerung gefährlicher Produkte bei einem Minimum an Bedienungspersonal in wenig besiedelten Gebieten.

Bei chemischen Prozessen mit erhöhten Risiken wird man andererseits bemüht sein, die potentielle Gefahr, also die im Prozeß involvierte Reaktionsmenge, möglichst klein zu halten. In vielen Fällen wird dies möglich sein durch den Übergang von absatzweisen zu kontinuierlichen Verfahren. Hierbei wird die risikoarme Lagerung der großen Mengen an Ausgangs- und Endstoffen vom eigentlichen Produktionsprozeß mit erhöhten Risiken, aber verminderter potentieller Gefahr, getrennt. Damit ergibt sich ein weiteres, für die Planung der Anlagen wichtiges Prinzip, nämlich das der

3.3 Risikotrennung

Auf Grund dieses Prinzipes wird der planende Ingenieur versuchen, eine komplexe Anlage einzeln in Teil-

anlagen aufzulösen. Vom Gesichtspunkt der Sicherheit wird man hierbei die Anlageteile mit hohen potentiellen Gefahren, aber geringen Risiken (kleine Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Ereignisses und kleine Belegschaft) von denjenigen mit geringer potentieller Gefahr, aber erhöhten Risiken trennen. Den Wirkungsbereich bei Eintritt eines Ereignisses kann man sich dabei in Gedanken durch größere oder kleinere Kreise vorstellen. Wir haben dafür zu sorgen, daß bei der Gruppierung der Anlageteile sich die einzelnen Wirkungsbereiche (Kreise) nicht überschneiden. Würden sie dies tun, dann laufen wir Gefahr, daß bei Eintritt eines Ereignisses dieses auf andere Anlageteile übergreift und dort weitere Ereignisse auslöst. Im schlimmsten Falle wird so eine Kettenreaktion von Unglücksfällen ausgelöst, welche gesamt-haft zu einer Katastrophe führen kann.

Nach solchen logischen Gesichtspunkten geplante Anlagen können nun allerdings außergewöhnliche, uns in den meisten Fällen gar nicht zur Verfügung stehende Räume bzw. Gebiete beanspruchen oder aus anderen Gründen zu unbrauchbaren Lösungen führen. Wir werden in solchen Fällen zu anderen Mitteln greifen müssen, z.B. zu dem der Beschränkung des Gefahrenbereiches durch Abschirmungen. Auf solche Möglichkeiten wird in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen.

4. Die Anlageplanung vom Aspekt der Sicherheit

4.1 Die Werkplanung

Wenn wir vor die nicht alltägliche Aufgabe der Planung eines neuen Werkes gestellt werden, so wird uns als erste Frage die des Standortes beschäftigen, wobei wir nicht nur das Werk als solches in den Gedankenkreis einschließen dürfen, sondern auch die nähere und eventuell sogar weitere Umgebung mitberücksichtigen müssen. Ist ein solches Werk mit Anlageteilen mit großen potentiellen Gefahren behaftet, z. B. mit großen Phosgen-Tankanlagen, welche beim Eintreten eines Ereignisses ein größeres Gebiet in Mitleidenschaft ziehen können, so werden wir (vom Sicherheitsstandpunkt aus) versuchen, den Standort dieses Werkes in einem möglichst schwach besiedelten, abgelegenen Gebiet zu wählen.

Bei der Gliederung des Werkes, d.h. bei der Aufstellung des Master-Planes, werden wir nun die früher gemachten Überlegungen anwenden. Angenommen, unser Werk umfasse ein Großtanklager mit einem großen potentiellen Gefahrenmoment, aber mit geringen Risiken (also kleine Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Ereignisses und wenig Bedienungspersonal), so werden wir dieses am Rand des Werkes auf der Seite des wenig besiedelten Gebietes placieren, und daran, mit den entsprechenden Sicherheitsabständen, die arbeitsintensiveren Werkteile mit abnehmender potentieller Gefahr, aber mit zunehmenden Risiken anschließen. Es sind dies das Produktionsstanklager mit etwa 2 Beschäftigten, der Produktionsbetrieb mit etwa dreißig Beschäftigten, die

Konfektionierung mit etwa fünfhundert Beschäftigten und die wiederum weniger arbeitsintensiven und mit geringen potentiellen Gefahren behafteten Fertiglager. Mit Rücksicht auf die besonderen Gefahren der Gasausbreitung beim Bersten eines Großtanks wird die vorherrschende Windrichtung bei der Orientierung des Werkes beachtet (Abb. 3).

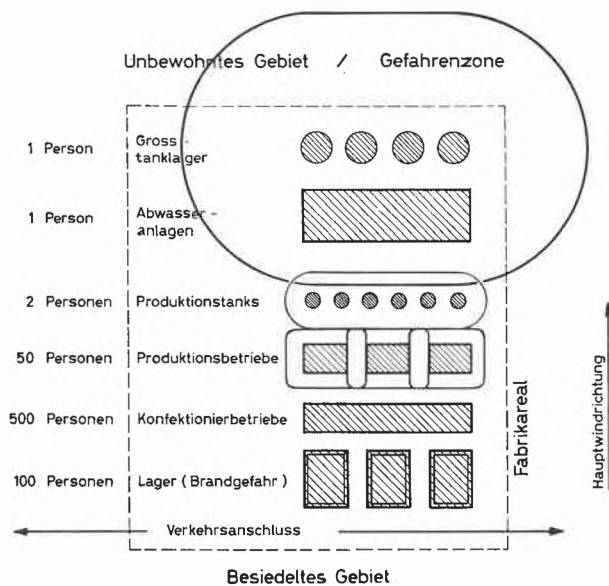


Abb. 3. Werkplanung

Zur Verhütung des Übergreifens eines Ereignisses vom Großtanklager auf die eigentliche Produktionsanlage sind diese Anlagenteile durch ein relativ großes Areal voneinander getrennt. Dieses Areal kann unter Umständen ohne weiteres auch genutzt werden, z. B. durch wenig arbeitsintensive Anlagen ohne spezielle Gefahren und die im Falle eines Ereignisses im Großtanklager wenig in Mitleidenschaft gezogen werden (z. B. eine Abwasserkläranlage). Der Sicherheitsabstand zwischen Großtanklager und Produktionsbetrieb läßt sich unter Umständen auch durch wirksame Abschirmungen (Erdwall) verringern.

Es sind noch eine Vielzahl an Sicherheitsaspekten bei der Werkplanung zu berücksichtigen, von denen hier nur einige wesentliche herausgegriffen worden sind.

4.2 Gebäudeplanung für chemische Produktionsanlagen

Der Wirkungsbereich von Brand, Verpuffung und Explosion für Produktionsanlagen mittlerer Größe (bei Reaktionskesseln bis etwa 10000 Liter Inhalt) erstreckt sich in vertikaler Richtung durchaus über die gesamte Höhe eines größeren Gebäudes, während die Ausdehnung nach der Fläche eher bescheiden ist. Wenn wir nun diesen Wirkungsbereich in Fabrikationsgebäude hineinprojizieren, so wird der Unterschied zwischen einem Hochbau mit kleiner Grundfläche und einem niedrigen Flachbau mit großer Grundfläche deutlich. Beide Gebäude sollen den gleichen umbauten Raum aufweisen. Im

Falle des Hochbaues wird praktisch das ganze Gebäude vom Ereignis erfaßt, während der Flachbau kaum zur Hälfte in Mitleidenschaft gezogen wird (Abb. 1). Bedenken wir noch, daß im Hochbau die Fluchtmöglichkeiten erschwert sind und daß beim Hochbau im Falle einer Explosion die Einsturzgefahr wesentlich größer ist als bei einem Flachbau, so können wir leicht die enormen Vorteile des letzteren bezüglich Sicherheit erkennen. Wir müssen uns aber wohl bewußt sein, daß die Sicherheit nur ein, wenn auch ein wichtiger Aspekt bei der Planung von Produktionsgebäuden darstellt und daß wir bei der Beurteilung der verschiedenen Aspekte brauchbare Kompromisse finden müssen. Aus diesem Grunde wird es in den seltensten Fällen möglich sein, für Produktionsanlagen reine Flachbauten zu wählen.

Risikotrennung bei der Planung eines Fabrikationsgebäudes. Wir haben bereits erwähnt, daß wir bestrebt sein müssen, die eigentlichen Produktionsanlagen mit erhöhten Risiken von den potentiellen Gefahren zu entlasten. Zu diesem Zweck versuchen wir, die in der Produktion involvierten größeren Mengen an gefährlichen Ausgangs-, Zwischen- und Fertigprodukten aus dem Wirkungsbereich der Produktionsanlage zu entfernen. Im Falle von Flüssigkeiten werden hierfür oft Produktionstanks verwendet. Vom Sicherheitsstandpunkt aus gesehen, ist es grundsätzlich falsch, solche Produktionstanks über bzw. unter die Produktionsanlage zu placieren, selbst wenn dies aus anderen Gründen (z. B. Prozeßablauf im freien Fall) erwünscht wäre. Solche Produktionstanks werden mit Vorteil neben den Anlagen und nach Möglichkeit außerhalb des Gebäudes aufgestellt.

Neben den Produktionstanks gehören zu einer Produktionsanlage noch eine ganze Anzahl weitere, zum Teil recht arbeitsintensive Hilfsanlagen, wie Vertikaltransporteinrichtungen, Betriebslaboratorien, Aufenthaltsräume, Zwischenlager für feste Produkte, Energieverteilanlagen, Lokalwerkstätten usw. Mit Vorteil werden diese ebenfalls von den eigentlichen Produktionsanlagen separiert und in einem Hilfstrakt außerhalb des Wirkungsbereiches der Produktionsanlagen zusammengefaßt. Ein solcher Hilfstrakt kann ohne weiteres unterkellert werden, während eine Unterkellerung des Produktionstraktes mit Rücksicht auf die Ansammlungsmöglichkeit brennbarer Gase und Dämpfe nur mit den nötigen Sicherheitsmaßnahmen (dichte Abtrennung, gute Lüftung usw.) verantwortet werden kann.

Bei der Gebäudeplanung müssen wir vom Sicherheitsstandpunkt aus auch die Fragen der *Gebäudestruktur und der Bauweise* tangieren. Von dieser Sicht aus können wir drei typische Gebäudekonstruktionen unterscheiden (Abb. 4). Erstens den Massivbau mit festen widerstandsfähigen Böden, Wänden und Dacheinkleidungen. Zweitens den Typ, bei dem zwar ein steifes Gerippe vorhanden ist, die Wände und das Dach hingegen in der Leichtbauweise hergestellt sind. Die Außenhaut dieses Gebäudes besitzt kein Widerstandsvermögen gegen inneren Druck, und die Böden sind durch sogenannte Licht-

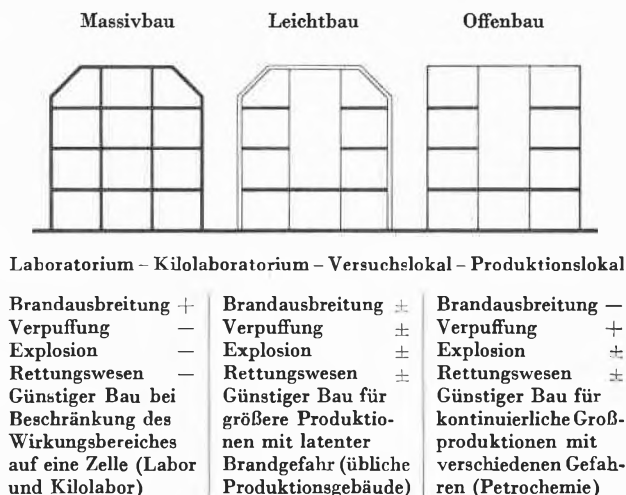


Abb. 4. Gebäudestruktur

schächte teilweise unterbrochen. Schließlich als dritte Variante die *offene Bauweise*, bei der nur noch das steife Gerippe übrigbleibt; die Wände, und im Grenzfall auch das Dach, sind weggelassen.

Die Vorteile dieser letztgenannten Bauweise sind insbesondere im Falle von Verpuffungen und Explosionen unverkennbar. Brennbare Gase und Dämpfe können sich in einer solchen Anlage gar nicht anreichern, und somit ist die Verpuffungsgefahr (zumindest die Gefahr der Raumexplosion) ausgeschlossen. Diese offene Bauweise wird man für Produktionsanlagen mit Vorteil dann anwenden, wenn die Bedienung von einer abgetrennten, geschlossenen Schaltwarte aus möglich ist, also vorwiegend bei kontinuierlichen Anlagen, wie sie in der Petrochemie und teils auch in der übrigen Großchemie üblich sind. Diese Bauweise ist aber auch für absatzweise Produktionsanlagen, mit Bedienung an der Apparatur selbst, anwendbar. Allerdings werden hierbei an die Witterungsbeständigkeit des Bedienungspersonals höhere Ansprüche gestellt, als der Mitteleuropäer in der Regel auf sich zu nehmen gewillt ist.

In unseren Gebieten wird man für absatzweise arbeitende Produktionsanlagen vorteilhaft die *Leichtbauweise* wählen, bei welcher im Falle von Verpuffungen und Explosionen die Außenverkleidungen herausfliegen, ohne daß sich im Gebäude ein innerer Druck ausbilden kann. Die Lichtschächte bieten bezüglich Verpuffung Vorteile, bezüglich der Brandausbreitung Nachteile. Sie haben den Vorteil, daß im Brandfall die Verqualmung des Raumes viel langsamer fortschreitet und damit die Flucht- und Rettungsmöglichkeit verbessert wird. Bei Abwägung aller Vor- und Nachteile wird man im allgemeinen die Lösung mit Lichtschächten bevorzugen.

Obwohl aus den genannten Gründen der *Massivbau* für Produktionsanlagen (mit den genannten Verpuffungs- und Explosionsrisiken) abgelehnt wird, will das nun nicht besagen, daß er in der chemischen Industrie keinen Anwendungsbereich hat. Überall dort, wo die potentielle Gefahr und damit der Wirkungsbereich eines

Ereignisses klein ist und innerhalb eines geschlossenen widerstandsfähigen Raumes gut abgeschirmt werden kann, wird der Massivbau die geeignete Lösung darstellen. Dies ist nun ganz ausgesprochen bei *chemischen Laboratorien* und *Kilolaboratorien* der Fall.

4.3 Der Laboratoriumsbau

Wie erwähnt dürfen wir bei der Laborarbeitspraxis mit kleinen Mengen (Größenordnung von Litern) von der Voraussetzung ausgehen, daß der Wirkungsbereich eines Ereignisses nur einige Meter umfaßt und durch massive Decken und Wände leicht abgeschirmt werden kann. Das Ereignis läßt sich gewissermaßen auf eine Zelle beschränken, und es besteht kein Hinderungsgrund, derartige Zellen in beliebiger Anzahl in der Horizontalen nebeneinander oder in der Vertikalen übereinander anzuordnen. Immerhin müssen wir auch für den Laboratoriumsbau die früher postulierten Grundsätze beachten. Sie mögen hier nochmals zusammengefaßt und ergänzt werden:

- Der Gesamtbau ist brandsicher auszuführen, damit bei einem Brandereignis in einer Zelle dieses wirklich lokalisiert werden kann und sich nicht auf den Gesamtbau überträgt. Dies ist besonders auch bei der Planung von Lüftungsanlagen zu berücksichtigen.
- Jedes Laboratorium soll mindestens zwei unbehinderte Fluchttüren haben, die von jedem Standort auf verschiedenen Wegen zugänglich sind. Ein Fluchtweg kann z. B. auf einen Fluchtbalkon ausmünden.
- Das Prinzip der Risikotrennung soll sinngemäß wie bei Produktionsanlagen berücksichtigt werden. Größere Mengen an gefährlichen Produkten (Lösungsmitteln), die nicht im täglichen Gebrauch benötigt werden, sollen in separaten, mit den erforderlichen Schutzeinrichtungen ausgerüsteten Lagerräumen (Lösungsmittelsräumen) aufbewahrt werden.
- Die für den täglichen Gebrauch benötigten gefährlichen Produkte sollen nicht auf dem Arbeitsplatz, sondern an ungefährlichem Ort, z. B. in Lösungsmittelschränken, deponiert werden.

Damit dürften wohl die wesentlichsten, für die Planung von Laboratorien maßgebenden Sicherheitsaspekte erwähnt worden sein.

4.4 Spezialanlagen

Abschließend möchten wir aus der Fülle der Spezialfälle, die immer vorkommen, noch einen, dem vielleicht eine besondere Bedeutung zukommt, herausgreifen. Es betrifft dies die *Druckoperationen in Autoklaven*. Bei diesen Operationen steht die Explosionsgefahr im Vordergrund aller Betrachtungen. Die Wirkung ist bei sonst gleichen Verhältnissen wesentlich größer als bei Normaldruckoperationen, weil der Berstdruck der Apparaturen viel höher liegt.

Schon im Laboratoriumsmaßstab müssen wir damit rechnen, daß sich die Wirkung einer Autoklavenexplosion nicht auf eine normale Bauzelle eines Massivbaues beschränken läßt. Wir werden vielmehr versuchen, den Autoklaven in eine besonders stark gepanzerte Zelle, in eine Autoklavenkoje, zu verlegen und die Bedienung während der Operation von außen zu bewerkstelligen. Die Autoklavenkoje muß auch eine nach mindestens einer Richtung freie Expansionsmöglichkeit haben. Oft wird man diese nach oben wählen, um die umliegende Nachbarschaft nicht in Mitleidenschaft zu ziehen. Meistens werden aus diesem Grunde Autoklavenoperationen in speziellen Flachbauten oder im obersten Stockwerk von Laboratoriumsbauten durchgeführt, wobei im letzteren Falle die Abschirmung nach unten durch entsprechend massive Deckenkonstruktionen gewährleistet werden muß.

Bei Produktionsanlagen sind diese Gesichtspunkte in noch ausgeprägterer Form zu berücksichtigen, wobei der Flachbau mit nach einer Seite freier Expansionsrichtung bevorzugt wird. In der Regel werden bei Produktionsanlagen die Autoklavenreaktionen in Kombination mit normalen Operationen vorkommen, so daß auch eine gemischte Bauweise zur Anwendung kommen kann (Abb. 5).

Wir haben uns bei den behandelten Themen bewußt auf die grundsätzlichen Gesichtspunkte beschränkt, denn nur eine einwandfreie Beherrschung der Grundregeln

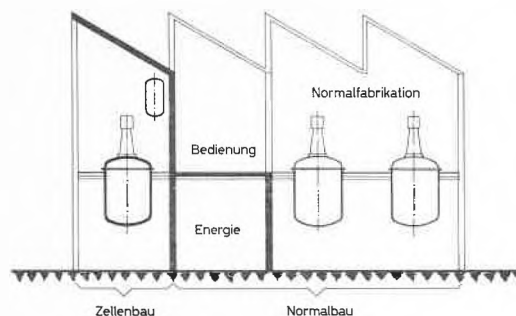


Abb. 5. Anlage mit verschiedenen Risiken

befähigt uns schließlich, die nahezu unbeschränkte Fülle an einzelnen Detailproblemen richtig anzupacken und zu lösen.

Letztendlich wollen wir uns aber auch bewußt sein, daß trotz aller Bemühungen zur Erhöhung der Sicherheit das Phänomen des Unglücks und der Katastrophe den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung unterworfen ist. Wir können und müssen die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines solchen Ereignisses im Rahmen der vernünftigen Möglichkeiten gegen Null konvergieren lassen, werden aber den Nullpunkt selbst nie erreichen. Eines Tages wird das Schicksal von der ihm verbleibenden kleinen Chance Gebrauch machen und uns überfallen. Nur in der nüchternen Vorausschau dieser Tatsache werden wir dann auch in der Lage sein, das Schicksal zu meistern.

Einige typische Unfälle aus der chemischen Industrie und ihre Lehren daraus*

Von E. ISELIN

Sandoz AG, Basel

Unfallverhütung ist eine Erfahrungswissenschaft, d. h. man sollte aus Unfällen, die vorgekommen sind, die nötigen Lehren und Konsequenzen ziehen. Alle mehr oder weniger bekannten Unfallverhütungsvorschriften sind weitgehend auf Grund von Vorkommnissen entstanden. Aber Hand aufs Herz, wer kennt schon alle einschlägigen Unfallverhütungsvorschriften? Und sind die Unfallverhütungsvorschriften auch immer dem Stand der Technik gefolgt? Besonders in der chemischen Industrie stellen sich dem Betriebsleiter und dem Laborvorsteher immer wieder Situationen, in denen er sich selbst überlegen muß, welche Gefahren bestehen und wie er Unfälle verhüten kann. Vorschriften haben außerdem etwas Anrüchiges an sich, sie sind im allgemeinen trockene Materie, die oft nicht gelesen wird, dem einfachen Arbeiter auch nicht zugänglich ist und ihn nicht anspricht.

* Vorgetragen am Symposium über Sicherheit in der chemischen Industrie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband am 6. Februar 1965 in Basel.

Zu viele Vorschriften hemmen die Bewegungsfreiheit, erziehen zum Formalismus, den wir alle nicht wünschen. Was wir wollen ist doch, ein Maximum an Sicherheit schaffen. Ein Weg zum Ziele führt über ein konsequentes Training, das Bewußtsein für Unfallmöglichkeiten der Vorgesetzten jeden Grades bis hinunter zum einfachen Arbeiter zu fördern.

Ein gewisses Maß an unterbewußtem Unfallgefühl hat die Natur jedem Lebewesen mitgegeben. Das Schwindelgefühl beim Menschen z. B. soll ihn daran hindern, das Risiko eines Sturzes aus Höhen, die der Körper nicht überstehen kann, einzugehen.

Dank seines Willens überwindet er aber sehr oft durch konsequentes Training sein angeborenes Unfallbewußtsein, er trainiert sein Schwindelgefühl weg und steigt in die Eigernordwand oder er überwindet seine natürliche Furcht vor großen Geschwindigkeiten und wird Autorennfahrer. Der Mensch nimmt also ein Unfallrisiko bewußt in Kauf und läßt sich sogar durch ge-

schickte Propaganda dazu verleiten. Man baut immer größere Flugzeuge und nimmt in Kauf, daß bei einem Unglück hundert und mehr Menschenleben in einem Bruchteil einer Sekunde zerstört werden. Und heute, da man annehmen sollte, daß das Bedürfnis an Schnelligkeit des Reisens befriedigt sei, läuft schon die Propaganda, die den Menschen auf die Überschallfliegerei vorbereitet, obschon jeder Fachmann zugeben muß, daß mit der Einführung des Überschallfluges das Unfallrisiko um einen großen Faktor α erhöht wird.

So stehen wir in der Industrie vor einem ständigen Kampf mit der Psyche und der Mentalität des Menschen. Einerseits wollen wir unseren Arbeitnehmern ein Maximum an Sicherheit bieten, andererseits stehen wir vor der Tatsache, daß der Mensch bewußt sein Unfallbewußtsein unterdrückt, die Gefahr bagatellisiert oder sie überhaupt nicht erkennt. In dieser Situation muß der Sicherheitsbeauftragte sowie jeder Vorgesetzte als Prediger auftreten. «Sicherheit muß verkauft werden wie eine Ware», hat einmal ein Sicherheitsingenieur gesagt. Wie ein Handelsreisender muß der für die Sicherheit Verantwortliche immer wieder seine Kundschaft, hier sind es die Untergebenen, bearbeiten.

Ein Mittel, das Unfallbewußtsein in einem Betrieb zu heben, besteht darin, die Leute dazu zu erziehen, die Gefahr überhaupt zu erkennen. Ein wertvolles Hilfsmittel, das auch meistens akzeptiert wird, ist das Schöpfen aus dem Vollen der Erfahrung, indem man, wie dies in der Tageszeitung über Verkehrsunfälle geschieht, über Industrieunfälle, deren Ursache und Schlußfolgerung in geeigneter Weise orientiert. Dies kann durch Veröffentlichung in einem fabrikkinternen Bulletin für Unfallverhütung, durch Vorträge und Plakate, in denen Unfallgeschehnisse oder Unfallgefahren in prägnanter Weise dargestellt werden, geschehen. Sehr wirkungsvoll ist die Diskussion am Arbeitsplatz mit den Untergebenen persönlich.

Die heutige Tagung wäre meines Erachtens unvollständig, wenn Ihnen nicht, nach all der Theorie, noch ein wenig Stoff aus der Praxis geboten würde. Darum wollen wir uns nach diesen einleitenden Gedanken einigen Vorkommnissen zuwenden, die sich teils mit, teils glücklicherweise auch ohne körperliche Schäden ereignet haben.

Zunächst einige Unfälle aus den Laboratorien. Sie alle kennen den Laborantenunfall, der immer wieder stereotyp wiederkehrt und im Unfallbulletin etwa wie folgt beschrieben wird: «Beim Einstecken eines Glasrohres in einen Gummistopfen brach das Glasrohr entzwei und der Verunfallte stach sich mit den Scherben in die linke Hand.» Dieses Mißgeschick ist wohl jedem Chemiker während seines Studiums einmal passiert. Hoffentlich hat er die nötigen Lehren daraus gezogen und sorgt dafür, daß beim Einstoßen von Glasrohren und Glasstäben in Gummischläuche und Gummistopfen seine Laboranten die Hände mit Handschuhen schützen oder die Glasteile wenigstens mit einem Stofflappen umwickeln. Diese Maßnahme ist ja so einfach und kann

doch viele Schmerzen und Ausfall an Arbeitsstunden verhindern. Die Verwendung von Apparaturen mit Normalschliff ist natürlich ebenfalls geeignet, diese Art von Unfällen zu reduzieren.

Vergessen Sie bitte auch nie, Ihre Lehrlinge unter Kontrolle zu halten. Der Tatendrang, die Abenteuerlust und vielleicht auch der Drang, seinen Kameraden zu imponieren, verleitet die Jungen zu unüberlegten Handlungen. Ein im Vorlehrjahr stehender Jüngling benützte die Gelegenheit, als sein Chemiker für kurze Zeit verreisen mußte, um Jodstickstoff herzustellen. Diese lustige Substanz wollte der Junge auch einmal seinen Kameraden ins Schlüsselloch stecken und sich amüsieren, wenn's knistert und knallt. Nur war das Darstellungsverfahren, das er anwendete, nicht durch besondere Sicherheit ausgezeichnet. Nachdem er die Kristalle abgenutscht hatte, legte er das Filter in den Trockenschrank. Beim Herausnehmen explodierte der Ansatz mit großer Brisanz. Eine zerrissene Hand, Hornhautverletzung an beiden Augen sowie Riß beider Trommelfelle ist die traurige Bilanz dieses Unfalles, der uns zu folgenden Schlußfolgerungen führen sollte:

1. Es ist den Lehrlingen von Anbeginn zu verbieten, selbständige Experimente ohne Wissen des Lehrmeisters auszuführen. Das soll aber nicht heißen, daß dem Lehrling nicht einmal Gelegenheit gegeben werden soll, ein Präparat darzustellen, das nicht gerade in der Arbeitslinie des Labors liegt.
2. Bei Abwesenheit des Lehrmeisters muß die Beaufsichtigung der Lehrlinge eindeutig delegiert werden, ansonst es passieren kann, daß der Lehrmeister einmal wegen Vernachlässigung der Aufsichtspflicht zur Rechenschaft gezogen wird.

Das Arbeiten durch Einschmelzen der Reaktionsmasse in Glasröhren und Aufheizen in sogenannten Schießöfen ist allgemein bekannt. Gelegentlich explodieren solche Röhren während der Reaktion, was aber gefahrlos ist, wenn die Schießöfen so konstruiert sind, daß die Splitter zurückgehalten werden, der Druck aber entweichen kann. Nun mußte man ein Verfahren ausarbeiten, das in Butylalkohol durchgeführt werden sollte. Auch bei diesen Versuchen barsten hin und wieder Röhren, man war aber nicht beunruhigt, weil ja «nur» etwa 200 cm³ Butanol eingesetzt waren, bis eines Tages nach Feierabend eine weithin hörbare Explosion erfolgte. Eine Röhre war geplatzt, und die Wolke des freiwerdenden Butanols entzündete sich an den Thermostaten, die nicht in ex-sicheren Ausführungen installiert waren. Durch die Explosion wurde die Tür des Schießofenraumes sowie die Tür des Vorraumes samt ihrer Zarge herausgedrückt, und hinterher kam noch der Schießofen geflogen. Verletzt wurde niemand, aber wir sollten aus diesem Ereignis doch unsere Lehren ziehen. Die Menge des eingesetzten Butanols hätte nicht genügt, um den ganzen Raum mit einem zündfähigen Gemisch auszufüllen. Man trifft aber immer wieder Leute an, die glau-

ben, daß diese Bedingung erfüllt sein muß. Die beiden beschriebenen Explosionen zeigen jedoch deutlich, daß relativ kleine Wolken von Lösungsmitteln großen Schaden anrichten können.

Die Lösung des Problems ist in diesem Fall einfach. Wenn in einem Schießofen mit Lösungsmitteln gearbeitet werden soll, so kann man ihn im Freien, etwa auf einem Flachdach unter einem Vordach, aufstellen. Wolken von Lösungsmitteln werden dann verblasen oder können im schlimmsten Fall ohne Schaden verpuffen.

Brände und Explosionen mit brennbaren Lösungsmitteln kommen in Laboratorien immer wieder vor. Schon minime Mengen Lösungsmitteldämpfe können, wenn zur Explosion gebracht, großen Schaden und Gefährdung von Menschenleben hervorrufen. In einem Labor war es üblich, die Lösungsmittel der in Kochgläsern aufgefangenen Fraktionen von Chromatogrammen auf dem Bunsenbrenner abzdampfen, um festzustellen, ob überhaupt etwas darin gelöst sei. Dabei wurde jeweils die Dampf Wolke in Brand gesetzt und das Lösungsmittel abgefackelt. Diese Methode ging lange Zeit gut, bis eines Tages die Lösungsmitteldämpfe zu spät gezündet wurden. Es hatten sich schon Schwaden über die Tischkante dem Boden zugewendet und sich offenbar in idealer Weise mit der Luft zu einem explosiven Gemisch vermischt, und als dann Zündung erfolgte, verpuffte die Wolke ohne großen akustischen Effekt. Die Druckwelle war aber groß genug, um die Fensterrahmen nach außen zu blasen, wobei die Scherben auf eine belebte Fabrikstraße fielen. Alle Beteiligten staunten ob der Wirkung so kleiner Mengen Lösungsmittel. Der Laborant kam mit dem Schrecken davon. Am meisten gefährdet waren die völlig unbeteiligten Leute, die sich zufälligerweise auf der Straße befanden. Glücklicherweise wurde niemand vom Scherbenregen getroffen. Die Lehre daraus: Selbst kleinste Lösungsmittelmengen sind, auch wenn's pressiert, an einer einfachen Destillationsapparatur abzudestillieren. Man denke immer daran, wenn man etwas riskiert, gefährdet man sehr oft nicht sich selbst, sondern ganz unbeteiligte Dritte.

Die Versuchung ist groß, Lösungsmittelreste in Laboratorien so zu vernichten, daß man sie in den Abguß leert. Was kann dabei schon passieren, und Gewässerschutz soll ohnehin der andere betreiben! Aber was solcher Leichtsinns für Folgen haben kann, wobei wiederum ein ganz Unschuldiger das Opfer ist, zeigt folgender Unfall. In einem Neubau hatte man zwei Kellergeschosse gebaut. Weil die Kanalisation höher liegt als der Fußboden des unteren Kellers, hat man eine geschlossene Grube gebaut, in welcher alles Abwasser gesammelt und mit einer Tauchpumpe zur Kanalisation gefördert werden sollte. Die Grube war in sich vollständig geschlossen, für den Ausgleich des Luftvolumens hatte man an der obersten Stelle eine Entlastungsleitung mit der Kanalisation gebaut. Die Grube sollte noch ausgeplättelt werden, und man schickte zu diesem Zwecke

einen Maurer in die Grube, um die nötigen Vorbereitungen zu treffen. Der Mann war kaum mit einer Leiter durch das Mannloch eingestiegen, als eine dumpfe Verpuffung ertönte. Glücklicherweise entstand kein Brand, und der Mann konnte noch mit eigener Kraft aussteigen. Er hatte aber Verbrennungen dritten Grades an Gesicht und Händen erlitten, die einen mehrwöchigen Spitalaufenthalt nötig machten. Bei der Einvernahme erzählte er, als er kaum mit den Reinigungsarbeiten begonnen hatte und seinen Maurerkübel auf dem Boden nachziehen wollte, hätte sich rings um den Kübel ein Feuerschein gezeigt, worauf er plötzlich in Flammen gestanden sei. Wieso ist es zu dieser Verpuffung gekommen? In einem Labor – wo, konnte nicht festgestellt werden – wurden Lösungsmittel in den Kanal gegossen. Die Dämpfe sind durch die Verbindungsröhre in die Grube gelangt und durch Funken, die sich beim Schieben des Maurerkessels auf dem Boden gebildet hatten, zur Entzündung gebracht worden. – Die Lehren daraus:

1. Lösungsmittelreste dürfen nicht in die Kanalisation gegossen werden, sondern sind im Labor zu sammeln und der organisierten Verbrennung zuzuführen.
2. Bei allen Arbeiten in Räumen, welche mit der Kanalisation in Verbindung stehen, sind alle Verbindungsleitungen zu verstopfen. Dies gilt auch in Kellern, wo Abläufe vorhanden sind. Hier müssen ohnehin Sammler mit Siphon eingebaut werden, aber hier ist auch dafür zu sorgen, daß in die Siphons stets Wasser nachgegeben wird. Ausgetrocknete Siphons erfüllen ihren Zweck nicht. In Kanalisationen der chemischen Industrie droht auch die Gefahr in Form von Giftgasen.

Mit dem folgenden Unfall, der sich durch unzumutbare Benützung der Kanalisation ereignet hat, möchte ich überleiten in Ereignisse, die ich in Betrieben erlebt habe.

In einem unserer Zweigwerke hatte man eine Absorptionsanlage zur Bindung des bei einer Reaktion entstehenden Schwefelwasserstoffs gebaut. Man hatte aber für die in den Türmen anfallende Schwefelnatriumlösung keine Verwendung, weshalb man sie nach Erschöpfung der Natronlauge durch die Kanalisation ins nahe Meer abließ. Man hatte wieder einmal die Lauge gewechselt und war schon an der nächsten Reaktion, als plötzlich große Aufregung im Werk entstand. Zwei Betriebsarbeiter hatten starken Geruch von Schwefelwasserstoff festgestellt. Der eine wollte durch das Treppenhaus in den Hof gehen, weil er vermutete, daß die Belästigung von dort komme. Als der erste Arbeiter nicht zurückkam, ging der zweite nachsehen, wo der erste verblieben sei. Ein zufällig daherkommender dritter Arbeiter fand die beiden bewußtlos im Treppenhaus am Boden liegen und wollte sie hinausschaffen. Aber auch er fiel bewußtlos zu Boden. Ein weiterer Arbeiter fand die drei Bewußtlosen und schlug Alarm. Zwei Schlosser, die auf den Alarm hin das Haus verlassen wollten und die Treppe

hinuntergingen, wurden ebenfalls bewußtlos und zogen sich beim Sturz die Treppe hinunter. Schädelbrüche zu. Erst als der Betriebschemiker herbeikam, kam System in die Rettungsaktion, und die fünf Mann konnten dem Tode entrissen werden. Alle mußten aber eine bis mehrere Wochen im Spital bleiben.

Wie konnte es zu diesem Unglück kommen? Eine unterhalb unseres Zweigwerkes liegende andere chemische Fabrik, die ebenfalls an dieselbe Kanalisation angeschlossen ist, ließ eine stark saure Lösung ablaufen. Aus der Schwefelnatriumlösung wurde H_2S frei. Das Gas nahm, offenbar infolge des Gegendruckes vom Meer her, den Weg die Kanalisation aufwärts, überwand den relativ geringen Druck des Siphons des Sammlers und fand den Weg in das Treppenhaus, wo es sich, weil nur wenig schwerer als Luft, ziemlich rasch ausbreitete. – *Die Lehre daraus:*

1. Giftige Abwässer gehören nicht in die Kanalisation, sondern müssen vorher unschädlich gemacht werden. Schwefelnatriumlösungen aus Absorptionsanlagen können meist wieder für Reaktionen verwendet werden.
2. Ein Mann allein kann keine Rettungsaktion durchführen. Die Leute müssen dazu erzogen werden, sofort Alarm zu schlagen, wenn sie Bewußtlose antreffen.
3. In Betrieben, wo mit giftigen Substanzen gearbeitet wird, müssen Gasmasken für jeden Arbeiter griffbereit zur Verfügung stehen. Die Arbeiter müssen in deren Handhabung geschult werden.
4. H_2S ist ein heimtückisches Gift. Eine Nase voll genügt, um in Sekundenschnelle Bewußtlosigkeit herbeizuführen. In kleineren Dosen betäubt es die Geruchsnerven, so daß man glaubt, der Gefahr entronnen zu sein, obschon man noch in der vergifteten Atmosphäre drin ist.

Der Transport von flüssigen Chemikalien muß noch hin und wieder in Fässern praktiziert werden, besonders wenn es sich nur um kleinere Mengen handelt und sich die Installation von festen Tank- und Verteilungsanlagen nicht lohnt. Ein tragischer Unfall ereignete sich vor einigen Jahren.

Für eine Nitrierung wurde dem Betrieb jeweils die Salpetersäure vom Rohlager abgewogen in Aluminiumfässern geliefert. Als der Betriebsarbeiter am Montag früh das Salpetersäurefaß öffnete, wurde der Spundlochdeckel mit großer Wucht fortgeschleudert und Salpetersäure spritzte dem Manne in beide Augen, Gesicht und Mund. Leider trug er entgegen der strengen Vorschrift in diesem Moment keine Schutzbrille. Trotz sofortigem Einsatz des Sanitätspersonals und der Ärzte war es nicht möglich, das Augenlicht zu retten; der Arme ist vollständig erblindet.

Was war die Ursache dieses Überdruckes im Aluminiumfaß? Das Auswägen der Salpetersäure hatte in der vorhergehenden Woche bei einer Temperatur von minus

10° aus einem Tank im Freien stattgefunden. Über das Wochenende war das Faß ins Betriebslokal gestellt worden, wo eine Temperatur von plus 10° geherrscht hatte. Die Betriebsvorschrift für das Abfüllen von Fässern lautete damals so, daß über der Flüssigkeit noch ein Luftkissen von 10% des Durchmessers des Fasses vorhanden sein mußte. Der Mann, der das Faß füllte, hatte sich aber in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels getäuscht und war wahrscheinlich von der Tendenz beseelt, für das bestellte Quantum Salpetersäure möglichst wenig Fässer benutzen zu müssen. Auf jeden Fall hat sich die Flüssigkeit infolge der Temperaturzunahme von 20° so weit ausgedehnt, daß das Faß unter einem großen Druck stand und bei der Entlastung die Salpetersäure nicht mehr Platz fand im Faß und mit großer Energie heraus-spritzte. Salpetersäure besitzt übrigens einen 7mal größeren Ausdehnungskoeffizienten als Wasser, und die Volumenzunahme für 20° beträgt bei einem 400-Liter-Faß volle 10 Liter. – *Die Lehre aus diesem Unfall:*

1. Fässer dürfen nur noch zu vier Fünfteln des Durchmessers gefüllt werden. Bei jeder Abfüllstation muß ein Stechmaß mit Anschlag vorhanden sein, das dem Faßvolumen angepaßt ist und, in das Spundloch gesteckt, von der Flüssigkeit nicht erreicht werden darf.
2. Selbstverständlich muß im Betrieb – das war schon vor dem Unfall vorgeschrieben – stets die Schutzbrille getragen werden.
3. Statt des Transportes mit Fässern soll angestrebt werden, eine zentrale Verteilanlage einzurichten.

Das althergebrachte sogenannte Ausdrücken von Fässern wird auch heute immer wieder geübt. Zu diesem Zwecke wird ein sogenanntes Siphonrohr ins Spundloch geschraubt, Druckluft auf das Faß gegeben und so die Flüssigkeit ausgedrückt. Fässer, die dieser Operation unterworfen werden, müssen dafür berechnet werden und den ganzen Druck des Fabriknetzes von 2 atü aushalten können. Aber wie oft wird auch ein leichtes Faß unter Druck gesetzt. Zur Rede gestellt, behaupten die Leute dann meist mit Überzeugung, sie hätten den Lufthahn ja nur ganz wenig geöffnet und der Druck könne im Faß unmöglich zu hoch werden. Es ist natürlich ein Irrtum, wenn ein Arbeiter glaubt, man könne durch Mehr-oder-weniger-Öffnen des Lufthahns den Druck im Faß unter Kontrolle halten. Man braucht dann nur noch den Ausfluß des Siphons mittels des meist vorhandenen Reiberhahns zu drosseln, und schon fließt mehr Luft zu, als Flüssigkeit abfließen kann, und der Druck im Faß steigt an. Bei schwachen Fässern wird meist der Boden abgedrückt und fliegt mit seinen scharfen Rißstellen im Lokal herum. Das Resultat sind meist Beinverletzungen. Wenn die dann ausfließende Flüssigkeit noch giftig oder ätzend wirkt, besteht außerdem die große Gefahr der chemischen Verletzung.

Man kann die Gefahr beim Ausdrücken auch etwas vermindern, indem man eine Art Schraubzwinge konstruiert und damit den Druck auf die Faßböden aufnimmt.

Noch besser ist es, Faßpumpen, die man durch das Spundloch steckt, zu verwenden. Es gibt sie mit exsicherem elektrischem und neuerdings auch mit Druckluftantrieb. Wenn der Motor abgeschaltet wird, so hört der Materialfluß auch tatsächlich auf.

Das Umdrücken von Flüssigkeiten birgt auch sonst Gefahren in sich. Passieren irgendwelche Unregelmäßigkeiten, so kann das Gefäß meist nicht rechtzeitig oder nicht gefahrlos entlastet und der Flüssigkeitsstrom gestoppt werden. Kürzlich ereignete sich beim Ausdrücken eines Fasses der folgende Unfall:

Für eine Fabrikation, von der man jedes Jahr nur einige wenige Operationen machte, hatte man sich nicht so eingerichtet, wie es wünschbar gewesen wäre. Man bezog Dimethylsulfat in den 200-Liter-Fässern, wie sie vom Lieferwerk kommen, und wollte die Ware langsam mittels eines Siphons via ventilierte Kabine in die Apparatur drücken. Kaum hatte der Arbeiter Druck auf das Faß gegeben, als er bemerkte, daß neben dem Spundloch eine Schweißnaht undicht geworden war und Dimethylsulfatdämpfe in den Raum entwichen. Er riß zur Entlastung des Fasses den Schlauch vom Luftanschluß, bemerkte aber nicht sogleich, daß statt der Luft nur Dimethylsulfat aus dem Schlauch herausfloß. Das Schraubgewinde des Siphons tauchte nämlich so tief ins Faß, daß die Druckluft wohl zufließen, jedoch den Weg zurück nicht mehr finden konnte, sondern Flüssigkeit durch den Stutzen drückte. Dimethylsulfat floß nun durch den Schlauch auf den hölzernen Fußboden und auch ins untere Stockwerk. Wohl hatte man verdünnte Ammoniaklösung auf die benetzten Stellen gegossen, wahrscheinlich hatte man aber nicht gründlich genug gereinigt und ging bald wieder an die Arbeit. Man spürte im Laufe der Arbeit ein geringes Kratzen im Hals, wollte aber nicht wehleidig sein und arbeitete weiter. Sechs Arbeiter verlebten eine sehr unruhige Nacht und meldeten sich anderntags mit mehr oder weniger starken Augen- und Bronchialreizungen. Wir können dankbar sein, daß keine schwerere Vergiftung aufgetreten ist. – Die Lehren hieraus:

1. Dimethylsulfat ist ein schweres Gift und muß mit aller Vorsicht gehandhabt werden. Man darf sich nicht mit improvisierten Anlagen zufriedengeben. In diesem Falle drängt sich die Aufstellung eines sogenannten Tagestanks auf, den man evakuieren und so den Inhalt der Transportfässer einziehen kann. Aus solchen Tagestanks kann dann die Flüssigkeit mit natürlichem Gefälle dem Reaktionskessel zufließen oder sogar durch eine Dosierpumpe zugeführt werden. Der Tank könnte sogar noch an eine Waage gehängt werden, mittels der der Verbrauch genau kontrolliert werden kann.
2. Wenn Dimethylsulfat ausfließt, muß der Raum verlassen werden. Reinigungsarbeiten dürfen nur mit Atemschutz und geeigneter Schutzkleidung ausgeführt werden. Der Raum darf ohne Atemschutz nur betreten werden, wenn der Chemiker, eventuell unter

Zuzug des Sicherheitsdienstes, sich davon überzeugt hat, daß die Luft rein ist.

Ich habe gesagt, daß die Gefahr beim Transport der Fässer und das Ausdrücken der Fässer durch Erstellung von zentralen Verteilanlagen vermieden werden kann. Wie solche Anlagen konzipiert werden, hängt von den Bedürfnissen des Betriebes ab.

Aber auch an solchen Anlagen können Unfälle passieren. Ein zentrales Verteilsystem wurde für Füllsäure eingerichtet. Diese 66prozentige Schwefelsäure wird hin und wieder verwendet an Orten, wo eine verdünnte Schwefelsäure gebraucht wird und man diese wegen der unangenehmen Wärmetönung nicht durch Verdünnen von konz. Schwefelsäure herstellen will. Preislich bietet Füllsäure keinen Vorteil mehr gegenüber der konz. Säure. In diesem Verteilsystem, das aus Eisenleitungen konstruiert war, traten immer wieder Verstopfungen an tiefliegenden Stellen und vor Hahnen auf. Um eine solche Verstopfung vor einem Reiberhahn an einer senkrechten Leitung zu beheben, wurden die Flanschen gelöst und der Hahn ausgebaut. Kaum war das geschehen, als ein lauter Knall ertönte und Füllsäure weit herumgespritzt wurde. Die beiden Schlosser wurden im Gesicht getroffen, es passierte ihnen aber nichts, da sie glücklicherweise die Schutzbrille getragen hatten und die Säurespritzer im Gesicht rasch mit Wasser abwaschen konnten.

Was war geschehen? Die Ablagerung im Rohr hatte sich auch oberhalb des Hahmens so dicht abgesetzt, daß ein festsitzender Zapfen das Rohrende verschloß. Bei der Untersuchung im Labor wurde rasch festgestellt, daß es sich bei der Ablagerung um Eisensulfat handelte, und nun war es auch klar, daß die Füllsäure – trotz der gegenteiligen Behauptung in Lehrbüchern – eben doch mit der Eisenleitung reagiert und Wasserstoff entwickelt hatte. Da die Rohrleitung auch am anderen Ende gegen den Reaktionskessel hin mit einem Reiberhahnen verschlossen war, mußte sich im Rohr ein enormer Druck gebildet haben. Der Rückstoß beim Ausstoßen des Verschluspfropfens war so groß, daß sich die schwere Rohrleitung in ihrer Verankerung um etwa 20 cm verschoben hatte.

Ein weiterer Unfall, der zeigt, daß gefüllte Rohrleitungen niemals an beiden Enden verschlossen werden dürfen, hat sich auf unserer Straße ereignet. Man hatte einen Eisenbahnwagen mit konz. Schwefelsäure in die Tankanlage entleert. Der Tank konnte aber nicht den ganzen Inhalt des Wagens aufnehmen. Da man wußte, daß der Betrieb am nächsten Tage eine größere Menge verbrauchen würde, ließ man den Zisternenwagen anschließen und wollte abwarten, bis man den Rest in den Tank pumpen konnte. Man schloß sowohl den Hahnen oberhalb des Tanks als auch denjenigen am Zisternenwagen. Gegen die Mittagszeit, als die Sonne heiß auf die ziemlich lange Leitung schien, barst plötzlich ein flexibles Stück der Rohrleitung, und konz. Schwefelsäure bespritzte zwei unterhalb der Leitung arbeitende Maurer.

Unglücklicherweise reagierte der als erster daher kommende Chemievorarbeiter nicht richtig. Statt die beiden zum nächstliegenden Wasserschlauch zu führen und tüchtig abzuspritzen, schickte er sie ohne erste Hilfe ins Krankenzimmer. Auf dem Wege dorthin hatten sich ziemlich starke Verätzungen eingestellt. – Die Lehren aus diesen beiden Unfällen:

1. Füllsäure, wenn sie überhaupt noch verwendet wird, soll nur in eisengummiierten oder in Kunststoffleitungen transportiert werden.
2. Gefüllte Leitungen sollen stets nur einseitig abgeschlossen werden. Es sei daran erinnert, daß der Ausdehnungskoeffizient von Säuren und anderen Flüssigkeiten ein Mehrfaches vom Wasser haben kann. Ich bin überzeugt, daß viele defekte Dichtungen oder defekte Rohrleitungen, deren Ursache des Defekts

man sich nicht erklären konnte, darauf zurückzuführen sind, daß sie in gefülltem und geschlossenem Zustande Temperaturschwankungen ausgesetzt waren.

3. Mit Chemikalien bespritzte Leute sind sofort und tüchtig mit Wasser abzuspritzen, ohne Rücksicht auf eventuell entstehende nasse Kleider. Selbstverständlich ist darauf achtzugeben, daß nicht durch das Abspritzen noch Säure in die Augen gespült wird.

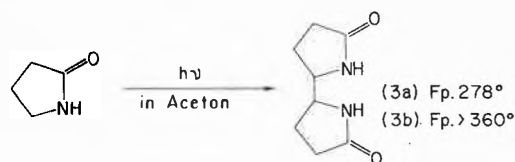
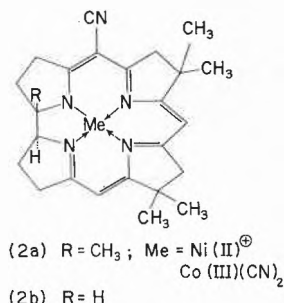
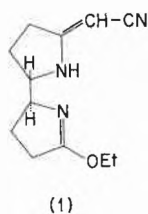
Sicherheitsbeauftragte sind dazu verpflichtet, ihre Erfahrungen an den Mann zu bringen. Das habe ich hier mit einigen Beispielen versucht. Diejenigen unter Ihnen, welche alle diese Gefahren schon kannten, mögen bitte meinen Vortrag als Wiederholungskurs auffassen. Könnte ich aber dem einen oder anderen einen Hinweis geben und wird dadurch vielleicht sogar ein Unfall verhindert, so glaube ich, ist der Zweck erreicht.

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

Rac.-di-2-pyrrolidonyl-(5,5'), ein Zwischenprodukt zur Synthese von Corrinkomplexen*

Im Anschluß an die bisher erschienenen Mitteilungen über die Synthese von Nickel- und Cobaltkomplexen des 5-Cyan-1,8,8,13,13-pentamethyl-corrins (2a)¹ beschreiben wir hier einen präparativ einfachen Weg zur Darstellung des Zwischenprodukts (1), das uns seit einiger Zeit zur Bereitung größerer Mengen von Komplexen des 5-Cyan-8,8,13,13-tetramethyl-corrins (2b) dient².



Der wesentliche Schritt der zu (1) führenden Reaktionsfolge ist die photochemische Umwandlung von 2-Pyrrolidon in Aceton zu einem Gemisch der beiden diastereomeren 5,5'-Di-2-pyrrolidonyle (3a,b)^{3,4}. Trotz geringem Umsatz und mäßiger Ausbeute³ gestaltet sich die Gewinnung größerer Mengen dieses Gemisches sehr einfach, da dieses direkt aus der Reaktionslösung aus-

* Eingegangen am 13. Oktober 1965.

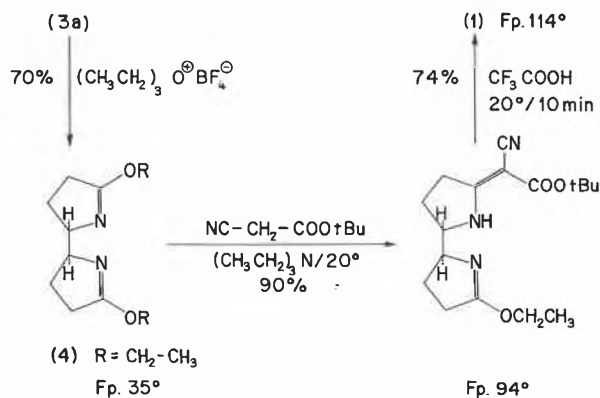
¹ a) E. BERTELE, H. BOOS, J. D. DUNITZ, F. ELSINGER, A. ESCHENMOSER, I. FELNER, H. P. GRIBI, H. GSCHWEND, E. F. MEYER, M. PESARO und R. SCHEFFOLD *Angew. Chem.* 76 (1964) 393, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 3 (1964) 490. b) R. SCHEFFOLD, E. BERTELE, M. PESARO und A. ESCHENMOSER, *Chimia* 18 (1964) 405; A. ESCHENMOSER, R. SCHEFFOLD, E. BERTELE, M. PESARO und H. GSCHWEND, *Roy. Soc. Proc. A* 1965, im Druck.

² Arbeiten von E. BERTELE und A. FISCHLI in unserem Laboratorium.

³ Hg-Hochdrucklampe Hanau Q81. Etwa 2-molare Lösung von 2-Pyrrolidon in Aceton, N₂-Atmosphäre, Raumtemperatur, 120 Std., unter starkem Rühren. Umsatz: etwa 30%. Ausbeute an (3a,b), bezogen auf verbrauchtes 2-Pyrrolidon: etwa 30%. NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung des Gemisches (3a) zu (3b) etwa 1:1.

⁴ Während unserer Beschäftigung mit der dehydrierenden Photodimerisierung von 2-Pyrrolidon hat D. ELAD, The Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel), dem einen von uns (M.P.) seine Erfahrungen über die analoge Photoreaktion von N-Methylacetamid in Aceton mitgeteilt.

In Anlehnung an Befunde von L. FRIEDMAN und H. SHECHTER (*Tetrahedron Letters* 1961, 238) wurde auch die Umsetzung von 2-Pyrrolidon mit Di-tert.-butylperoxid (120°, 66 Std.) geprüft. Das Reaktionsprodukt enthielt das Gemisch der beiden Dehydromerisationsprodukte (3a) und (3b) in dem für unsere Zwecke ungünstigen Verhältnis von 1:2.



Schema

fällt. Von den beiden durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser isolierbaren Diastereomeren stellt das tiefer schmelzende Isomere die racemische Form dar. Dies folgt aus der Spaltung in die optischen Antipoden durch Umesterung des Diiminoesters (4) (R = Äthyl) mit (–)-Menthol, chromatographischer Auftrennung des dabei anfallenden Diastereomergemisches [entspre-

chend (4), R = Menthyl] an Aluminiumoxid und Rückspaltung der beiden optisch aktiven Dimenthylester mit Trifluoressigsäure zu den entsprechenden optisch aktiven Dipyrrolidonylen (Smp. 263° , $[\alpha]_D^{25} = +$ bzw. -62° in H_2O).

Das Schema links faßt die Reaktionsfolge zusammen, nach welcher wir in Anlehnung an früher entwickelte Methoden¹ aus dem racemischen Dilactam (3a) das die Ringe A und D umfassende Zwischenprodukt (1) für den Aufbau der Corrin Komplexe (2b) herstellen. Die Konstitutionsformeln sämtlicher aufgeführter Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch belegt; die Überführbarkeit von (1) in Corrin Komplexe (2b) beweist, daß im Photoprodukt (3a) die beiden Pyrrolidonringe in den Stellungen 5 verknüpft sind⁵.

M. PESARO, I. FELNER-CABOGA und A. ESCHENMOSER

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Zürich (Schweiz)

⁵ Vgl. hierzu D. ELAD und J. SINNREICH, *Chem. & Ind.* 1965, 768.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Der Wissenschaftspreis der Stadt Basel für das Jahr 1965 in der Höhe von 10000 Franken ist an Prof. Dr. PETER DIEHL, Extraordinarius für Experimentalphysik an der Universität Basel, verliehen worden.

Der Nobelpreis für Chemie 1965 wurde von der königlichen Akademie der Wissenschaften in Stockholm an den amerikanischen Professor ROBERT BURNS WOODWARD von der Harvard University im amerikanischen Cambridge verliehen. Die Auszeichnung wurde ihm zugesprochen für seine Verdienste um die Entwicklung der organischen Synthese, insbesondere für seine erfolgreichen Synthesen von Steroiden.

Den Nobelpreis für Physik 1965 erhielten gemeinsam die beiden amerikanischen Professoren JULIAN SCHWINGER (Harvard) und RICHARD FEYNMAN (Pasadena) und der Japaner Professor SIN-ITIRO TOMONAGA (Tokio). Die drei Preisträger haben zur Lösung eines Grundproblems der Quanten-Elektrodynamik beigetragen. Es gelang ihnen, Kriterien zur Berechnung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Felderscheinungen und dem Teilchencharakter elektrischer Ladungen zu schaffen.

Der Nobelpreis für Medizin 1965 ging zu gleichen Teilen an die drei französischen Professoren FRANÇOIS JACOB, ANDRÉ Lwoff und JACQUES MONOD für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der genetischen Steuerung der Enzym- und Virussynthese. Die drei Preisträger, die am Pasteur-Institut in Paris arbeiten, repräsentieren drei verschiedene Zweige der biologischen Forschung: Genetik, Mikrobiologie und Biochemie. Sie haben erfolgreich zum Wissen über fundamentale Lebensprozesse beigetragen, die Phänomenen wie Anpassung, Fortpflanzung und Entwicklung zugrunde liegen.

Der Arnold-Eucken-Preis 1965 der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure wurde an den Essener Privatdozenten Dr.-Ing. WERNER KAST verliehen für seine Arbeiten aus der thermischen und mechanischen Ver-

fahrenstechnik, insbesondere für seine aufschlußreichen Untersuchungen zum Wärme- und Stoffaustausch zweiphasiger Systeme.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. techn. GÜNTHER GUT hat sich auf Beginn des Wintersemesters 1965/66 an der Abteilung für Chemie für das Gebiet der technisch-chemischen Arbeitsmethoden habilitiert.

Universität Zürich. Als außerordentlicher Professor für Kristallchemie und Mineralsynthese wurde gewählt: Dr. WALTER MAX MEIER, Hauptlehrer für Physik am Technikum Winterthur.

Universität Neuenburg. Der Regierungsrat des Kantons Neuenburg hat Dr. KLAUS BERNAUER zum ordentlichen Professor für anorganische und analytische Chemie ernannt.

Universität Lausanne. Prof. Dr. GEORGES BRUNISHOLZ, Extraordinarius für anorganische und analytische Chemie, und Prof. Dr. HENRI ISLIKER, Extraordinarius für Biochemie, wurden zu ordentlichen Professoren befördert.

Arzneimittelkommission. PD Dr. ROLAND RICHTERICH ist als Mitglied der Eidgenössischen Arzneimittelkommission zurückgetreten. Für den Rest der Amtsdauer wurde als neues Mitglied gewählt: Dr. chem. MARC ROTH, Direktor des Laboratoire central de chimie clinique de l'hôpital cantonal de Genève.

IUPAC. Die Konferenz der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) hat Prof. Dr. HEINRICH ZOLLINGER, Extraordinarius für organisch-chemische Technologie, insbesondere Textilchemie, an der ETH Zürich, zum Mitglied der Organic Chemistry Division gewählt.

† Prof. Dr. Hans Pallmann. Der Präsident des Schweizerischen Schulrates, Prof. Dr. HANS PALLMANN, ist in Zürich im Alter von 62 Jahren unerwartet gestorben. Bis zu seiner Ernennung zum Schulratspräsidenten im Jahre 1949 war der Verstorbene als Ordinarius an der Abteilung für Landwirtschaft der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich tätig.

Seine Verdienste als Lehrer, Forscher und Schulratspräsident wurden in *Chimia* 17 (1963) 160 anlässlich seines 60. Geburtstages gewürdigt.

† *Nobelpreisträger Dr. Paul Müller.* In Basel starb im Alter von 66 Jahren Dr. PAUL MÜLLER, Vizedirektor der Firma J.R. Geigy AG. Dr. MÜLLER trat nach seiner Promotion zum Dr. phil. im Jahre 1925 als Industriechemiker bei der Firma Geigy ein. Zunächst war er dort auf dem Gerbstoffgebiet tätig, wo ihm die Darstellung einiger neuer synthetischer Gerbstoffe gelang. Das ungelöste Problem der einwandfreien Konservierung und Desinfektion der tierischen Haut führte seine Arbeiten bald in eine biologische Richtung. Seit 1935 widmete er sich mehr und mehr dem damals von der synthetisch-organischen Chemie noch wenig gepflegten Gebiet der Schädlingsbekämpfung.

Mitten in den schweren Jahren des Krieges und der Anbauschlacht stellte er der schweizerischen Landwirtschaft ein von ihm entwickeltes quecksilberfreies Saatbeizmittel zur Verfügung. Noch während der Entwicklungsarbeiten wandte er sich dem Gebiet der Insektizide zu. Im Jahre 1939 gelang es MÜLLER, die kontaktspektizide Wirkung von Dichlor-Diphenyl-Trichloräthan, dem DDT-Wirkstoff, aufzufinden, zu erkennen und in der Praxis zu belegen. Damit war ein Insektizid gefunden, das in Kontakt- und Dauerwirkung alle damals bekannten Produkte weit übertraf und in den Kriegs- und Nachkriegsjahren Millionen von Soldaten und Zivilisten vor durch Insekten übertragbaren Krankheiten schützte. Die überragende Bedeutung der Erfindung von PAUL MÜLLER wurde durch die Verleihung des Nobelpreises für Physiologie und Medizin im Jahre 1948 international gewürdigt.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 18. November: Dr. C. H. KRAUCH (Abteilung für Strahlenchemie, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), Neuartige strahlenchemische und -biologische Reaktionen von Furocumarinen und deren Lenkung. – 2. Dezember: Professor R. HOPPE (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Westfalen), Über die Fluoride der Edelgase. – 16. Dezember: Prof. Dr. E. HARDEGGER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Welkstoffe.

Berner Chemische Gesellschaft. 26. November: Dr. K. SCHMID (Ciba AG, Basel), Untersuchungen biochemischer Probleme mit speziell markierten Verbindungen. – 10. Dezember: Dr. M. ROTTENBERG (KTA, Laboratorium Wimmis), Enzyme und Enzymmodelle der Esterhydrolyse.

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. November: Dr. C. H. KRAUCH (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), Neuartige strahlenchemische und -biologische Reaktionen von Furocumarinen und deren Lenkung. – 1. Dezember: PD Dr. W. VON PHILIPSBORN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Zwanzig Jahre Kernmagnetische Resonanz. Heutige Anwendungen und Entwicklungsmöglichkeiten in der Chemie. – 15. Dezember: Prof. Dr. G. OURISSON (Institut de Chimie, Université de Strasbourg), Chemie mit künstlichen Pflanzensystemen.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 18. November: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München), Bildqualität. – 2. Dezember: Dr. F. TOMAMICHEL (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Das latente Bild. – 16. Dezember: Dr. J. EGGERS (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Mechanismus und Chemie der Schwarz-Weiß-Entwicklung.

Société chimique de Genève. 26 novembre: Dr. H. DUTLER (Laboratoire de chimie organique de EPF, Zurich), Stereospecificity of Enzymatic Reactions.

Kolloquien über Makromolekulare Chemie. Während des Wintersemesters werden im Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH wiederum verschiedene Kolloquien über Makromolekulare Chemie veranstaltet. Sie finden jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal D45 des Chemiegebäudes der ETH statt. Folgende Vorträge sind vorgesehen: 2. Dezember: Dr. GRUNDSCHÖBER (Batelle Memorial Institute, Genf), Synthese von Polyamiden aus Aziridinen und Imiden. – 6. Januar: Prof. Dr. W. FRANCKE (Technische Hochschule, Darmstadt), Chemie des Cyclododecatriens. – 3. Februar: Dr. GERRENS (Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein), Fällungspolymerisation.

Woche der Ernährung. Vom 17. bis 22. November 1965 findet in der Mustermesse in Basel eine 1. Internationale Fachmesse für Gemeinschaftsverpflegung statt, verbunden mit einem Fachkongress «Woche der Ernährung».

Utrechter Messen. Das Programm der Utrechter Messe für 1966 sieht die folgenden Veranstaltungen vor. 7. bis 15. März: Internationale Frühjahrsmesse. – 25. bis 29. April: Internationale Lebensmittelmesse «ROKA». – 20. bis 24. September: Eurofinish vom '66 (Verband für Oberflächentechniken von Metallen). 19. bis 26. Oktober: macroPlastic (4. Internationale Kunststoffmesse).

Deutscher Ingenieurtag 1966. Der Deutsche Ingenieurtag 1966 wird vom 16. bis 18. Mai 1966 in Berlin durchgeführt und steht unter dem Thema «Automatisierung – Aufgabe des Ingenieurs». Nähere Auskunft durch den VDI (Verein Deutscher Ingenieure), Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10.

Methoden der Herstellung und Lagerung markierter Verbindungen. Vom 6. bis 11. Juni 1966 veranstaltet die Labelled Compound Division der Euratom in Brüssel die zweite Internationale Konferenz über Methoden der Herstellung und Lagerung markierter Verbindungen. Programme und Anmeldeformulare können bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schauplatzasse 21, Bern, bezogen werden.

Kurse zur Ausbildung in Radiochemie und Isotopentechnik. Einsemestrige Kurse zur Ausbildung in Radiochemie und Isotopentechnik sind am Ohm-Polytechnikum in Nürnberg, Keßlerstraße 40, eingerichtet worden. Voraussetzung für die Teilnahme ist ein abgeschlossenes Ingenieurschul-Studium, Fachrichtung Chemie, Maschinenbau oder Elektrotechnik. Die Ausbildung mit 30 bis 32 Wochenstunden dauert jeweils vom 1. März bis 15. Juli (Sommersemester) bzw. 1. Oktober bis 15. Februar (Wintersemester). Die Teilnehmer (ihre Zahl ist auf 16 beschränkt) werden nach den Richtlinien der Euratom in Theorie und Praxis ausgebildet. Nähere Auskunft erteilt das Sekretariat des Polytechnikums Nürnberg.

Nuclear Data ist eine neue Zeitschrift, die die Academic Press, New York und London, ab Herbst 1965 herausgibt. Sie soll in Form von Tabellen Ergebnisse und Daten der Kernphysik zusammenfassen. Der Abonnementspreis beträgt \$ 15.00.

Neuer Katalog der Europäischen Atomenergieagentur (ENEA). Die ENEA hat eine neue Auflage ihres Kataloges über Kurse auf dem Gebiete der Atomenergie in den der Europäischen Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit (OECE) angeschlossenen Ländern herausgegeben. Er soll den Studenten die Möglichkeiten zur Vervollständigung ihrer Studien aufzeigen und enthält außerdem zahlreiche weitere Informationen. Exemplare des Katalogs sind erhältlich bei der Agence Européenne pour l'Énergie Nucléaire, 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

Das größte privatwirtschaftliche Forschungszentrum Europas, die in vierjähriger Bauzeit mit einem Aufwand von 100 Millionen DM errichtete «Zentrale Entwicklung und Forschung» (ZEF) der Siemens-Schuckertwerke ist im Süden der Universitätsstadt Erlangen (Bayern) eingeweiht worden. Auf einem Gelände von $\frac{1}{2}$ km² befinden sich Gebäude, in denen elektrotechnische, physikalische, chemische und andere Laboratorien untergebracht sind sowie Versuchsfelder, Konstruktionsbüros, Werkstätten und Verwaltungsbüros. Die gegenwärtigen Schwerpunkte des Forschungszentrums liegen auf den Arbeitsgebieten Halbleiter, Supraleiter, Plasma-Physik, Energiedirektumwandlung, Automatisierungs- und Regelungstechnik sowie Reaktorentwicklung.

Die Union Carbide Corporation, New York, gab die Gründung einer neuen Firma in Italien, der «Eletrografite Meridionale S.p.A.» sowie die Projekte für den Bau eines Werkes zur Herstellung von Graphitprodukten in Caserta bei Neapel bekannt. Das Graphitwerk, das durch die neu gegründete Firma verwaltet wird, soll Ende 1967 fertig erstellt sein und eine Anfangskapazität von 10 000 Tonnen Graphit pro Jahr aufweisen.

Die Witco Chemical Company, New York, plant die Errichtung eines Werkes zur Herstellung von reinstem Natrium und Ammoniumsalzen von Xylol und Toluol, wie sie für die Herstellung von Detergentien Verwendung finden, in der Nähe von Brüssel.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerischer Chemiker-Verband

Besichtigung der Neubauten der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf

Eine erfreulich große Zahl von Interessenten folgte am 1. Oktober 1965 der Einladung des Vorstandes des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zur Besichtigung der neuen Räumlichkeiten der EMPA, Abteilungen A und B, in Dübendorf. In einer einleitenden Orientierung gab Prof. Dr. E. BRANDENBERGER den Besuchern eine Übersicht über die Organisation und die Tätigkeitsgebiete der EMPA, die als mit der ETH verbundene Anstalt dem Schweizerischen Schulrat untersteht. In Dübendorf befinden sich die Hauptabteilungen A unter der Leitung von Professor ED. AMSTUTZ und B unter der Leitung von Prof. Dr. E. BRANDENBERGER. Die Hauptabteilung C unter Prof. Dr. A. ENGELER ist in St. Gallen untergebracht. In der Hauptabteilung A werden Bau- und Werkstoffe sowie ganze Werkstücke mechanisch-technologischen Prüfungsverfahren unter-

zogen. In der Hauptabteilung B, der im besonderen der Besuch des SchV galt, werden Aufbau, Struktur und Zusammensetzung von Bau- und Werkstoffen sowie von Betriebsstoffen aller Art nach chemischen und physikalisch-chemischen Gesichtspunkten untersucht. Als neutraler Amtsstelle zwischen Hersteller und Verbraucher, nach keiner Seite verpflichtet, kommt der EMPA als Begutachterin eine große wirtschaftliche Bedeutung zu. Der neue Gebäudekomplex in Dübendorf präsentiert sich sehr ansprechend. Die für den Rundgang zur Verfügung stehenden zwei Stunden gestatteten es nur dank vorbildlicher Organisation, einen knappen Überblick über die zahlreichen Laboratorien und Versuchsräume zu gewinnen, was die Ausdehnung der Neubauten deutlich zum Ausdruck brachte. Neben den hellen und blitzsauberen Räumlichkeiten beeindruckte vor allem das reichhaltige und zum Teil hochspezialisierte Instrumentarium. Aufträge aus dem Auslande zeigen, daß unsere EMPA auch über die Landesgrenzen hinaus großes Ansehen genießt.

B.

Economie Wirtschaft Economia

Singapur

Laut einer Bekanntgabe der Regierung von Singapur vom 16. August 1965 dürfen eine Reihe von Pharma-Chemikalien nur noch mit Sonderlizenz eingeführt werden.

Argentinien

Gemäß dem im Amtsblatt veröffentlichten Gesetz über die Einführung der Brüsseler Zollnomenklatur wird diese am 1. Dezember 1965 in Kraft treten. Damit werden der bisherige Zollarif sowie die Aufschläge außer Kraft gesetzt und neue, einheitliche Zollsätze eingeführt, die in Prozenten auf den cif-Werten berechnet werden, sofern keine offiziellen Indexwerte bestehen.

Congo-Léopoldville

In einer neuen Liste von Waren, deren Einfuhr zum Schutze der einheimischen Industrie verboten ist, figurieren u. a. auch gewisse Kosmetika.

Nicaragua

Mit Datum vom 1. Oktober 1965 wurde die Depotstellung für alle Einfuhren in Nicaragua außer Kraft gesetzt.

Bolivien

Die Junta Militar hat den neuen Zollarif verabschiedet. Er tritt am 4. Oktober 1965 in Kraft. Der Tarif wurde der Brüsseler Zollnomenklatur angepaßt.

Jemen

Wie der Presse zu entnehmen ist, soll inskünftig die zu gründende «Yemen Drug Company» das Monopol für den Verkauf und die Verteilung von Medikamenten in Jemen erhalten. Das Unternehmen beabsichtigt, internationale Marken von Pharmazeutika für ihr Verteilerprogramm einzuführen. Ein Ausschuß wird die Einzelhandelspreise festsetzen. Die Gesellschaft soll ferner die Erstellung einer pharmazeutischen Fabrik in Taizz mit einem Kostenaufwand von 240 000 jemenitischen Rial planen. Den Detailgeschäften werde eine angemessene Frist zugestanden, um ihre Warenvorräte abzusetzen. Nach Ablauf dieser Frist soll die Gesellschaft ermächtigt werden, den Einzelhandel zu überprüfen und alle Medikamente zu beschlagnahmen, die nicht von ihr eingeführt wurden oder die zu höheren als den vorgeschriebenen Preisen verkauft werden. Das Datum für die Abwicklung der Einfuhren durch die Gesellschaft, den Beginn der Umstellung des Absatzes sowie die Errichtung der geplanten Fabrik steht noch nicht fest.

Chile

Mit Rundschreiben Nr. 499 vom 8. August 1965 hat die Chilenische Zentralbank ihre Anordnungen über das Einfuhrregister ergänzt. So wurde u. a. die Akkreditiveröffnung in dem Sinne eingeschränkt, daß die Banken eine Klausel aufzunehmen haben, wonach der Betrag des Akkreditivs nur den Nettowert umfaßt und Vertreterprovisionen in Escudos auszuzahlen sind.

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1965, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1965	Total Jan.-Aug. 1965	August 1964	Total Jan.-Aug. 1964	August 1965	Total Jan.-Aug. 1965	August 1964	Total Jan.-Aug. 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3397	25 737	3 253	23 590	15 205	119 014	12 844	104 502
Organische chemische Erzeugnisse	29	58 119	520 160	55 250	441 871	40 459	354 465	36 776	308 489
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	45 853	375 205	40 437	314 020	6 674	59 571	6 390	54 947
Düngemittel	31a	519	1 962	536	2 345	3 995	33 234	3 629	31 580
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	46 287	419 696	44 730	412 060	10 173	92 806	10 913	81 193
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	8 295	76 220	6 597	62 212	4 666	41 221	4 100	36 568
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 019	36 761	3 764	35 638	3 293	28 737	3 005	25 008
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	603	4 317	528	5 276	1 150	10 791	1 468	9 738
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	56	1 970	174	1 532	346	3 029	436	2 862
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	26	163	20	103	357	3 235	378	3 181
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 484	103 455	5 885	87 959	7 806	63 724	7 155	52 542
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	10 349	93 373	8 659	79 680	23 112	190 064	19 586	164 679
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3 044	26 447	2 753	27 437	16 549	130 521	13 537	129 114
Total		188 051	1 685 466	172 586	1 493 723	133 785	1 130 412	120 217	1 004 403

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 9,0 % + 12,8 %

+ 11,3 % + 12,5 %

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 1510.01, 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

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1965, kumulativ für Januar - August 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Aug. 1965	August 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Aug. 1964
Maschinen und Apparate	194 401	22,1	1 793 907	166 461	21,1	1 657 670
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	50 007	5,7	474 826	48 261	6,1	411 161
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	39 335	4,5	349 500	29 908	3,8	305 908
Diverse Fahrzeuge	5 630	0,6	53 134	4 814	0,6	40 592
Diverse Metalle	51 465	5,8	493 053	41 077	5,2	397 566
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	27 406	3,1	302 693	23 402	3,0	226 830
Uhren	112 398	12,8	1 056 354	99 881	12,6	961 971
Chemische Erzeugnisse	188 051	21,3	1 685 466	172 586	21,9	1 493 723
Textilien*	88 897	10,1	820 305	87 290	11,0	786 528
Erzeugnisse übriger Industrien	123 021	14,0	999 818	115 970	14,7	913 976
Total	880 611	100,0	8 029 056	789 650	100,0	7 195 925

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 11,5 %

+ 11,6 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Aug. 1965	August 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Aug. 1964
Maschinen und Apparate	127 018	10,3	1 111 511	119 784	10,1	1 172 723
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	54 820	4,5	468 878	55 148	4,7	433 143
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	22 808	1,8	201 368	18 695	1,6	178 380
Diverse Fahrzeuge	97 392	7,9	986 662	83 676	7,1	1 049 211
Diverse Metalle	142 057	11,5	1 291 626	136 646	11,5	1 130 319
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	38 070	3,1	321 819	46 329	3,9	286 289
Uhren	4 461	0,4	46 840	4 016	0,3	37 175
Chemische Erzeugnisse	133 785	10,8	1 130 412	120 217	10,1	1 004 403
Textilien *	110 622	9,0	954 084	110 630	9,3	982 294
Erzeugnisse übriger Industrien	502 396	40,7	3 914 055	490 185	41,4	4 008 142
Total	1 233 429	100,0	10 427 255	1 185 326	100,0	10 282 079

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
* Ohne Position 5910.01

+ 4,0 %

+ 1,4 %

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Amperometric Titrations. Von J.T. STOCK. Chemical Analysis, Vol. XX. Herausgegeben von P.J. ELVING und I.M. KOLTHOFF. XIV + 730 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 189 s. – Instrumentelle Methoden zur Indikation des Titrationsendpunktes haben sich speziell für Routinetitrationen in den letzten Jahren mehr und mehr durchgesetzt. Daß jedoch neben der konventionellen Potentiometrie Methoden existieren, welche nicht nur wenig aufwendig, sondern im besonderen für Mikrotitrationen und Titrationen in hochverdünnten und nichtwäßrigen Lösungen geeignet sind, ist oft selbst dem Elektrochemiker zu wenig gegenwärtig. Das vorliegende Buch kann deshalb in seiner Thematik nur begrüßt werden, umfaßt es doch – was leider aus seinem Titel nicht hervorgeht – nicht nur die eleganten amperometrischen, sondern auch voltametrischen Titrationsmethoden nebst kurzen Abrissen über die Methodik der Wechselstrom-Polarisations-, der redoxkinetischen- und der Rechteckspannungstitration. – Die Zielsetzung des Autors liegt vornehmlich in einer Zusammenstellung des vorhandenen theoretischen und experimentellen Materials. Der einleitende theoretische Teil erhält damit allerdings ein wenig überzeugendes Gepräge, ihm fehlen Geschlossenheit und klare Linienführung. Persönlich vermißt der Rezensent vor allem, als Grundlage für beinahe alle der beschriebenen Methoden, eine gute Einführung in die Theorie des transport-(rühr-)abhängigen Diffusionsgrenzstromes an Festelektroden. Zu begrüßen wäre auch neben den ausführlich präsentierten Theorien über den Kurvenverlauf und die Lokalisation des Endpunktes bei amperometrischen Fällungstitrationen eine entsprechende Behandlung der Redox-Titration. Daß der Autor einer anzustrebenden Systematik in der Klassifizierung von amperometrischen und volta-metrischen Methoden selbst nicht treu bleibt, ist ungeschickt und stiftet Verwirrung. Darstellung und Übersichtlichkeit könnten – zum Teil durch drucktechnische Mittel – noch verbessert werden. Diesen Schwächen des Werkes steht einerseits die im speziellen (anwendungstechnischen) Teil verarbeitete Fülle des Materials (etwa 1500 Literaturstellen) und andererseits die Tatsache gegenüber, daß mit diesem Buch zweifellos eine offensichtliche Lücke im elektroanalytischen Schrifttum geschlossen worden ist. – Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß das besprochene Werk für den Analytiker, im Ganzen gesehen, ein wertvolles, in vielen Fällen «Neuland» erschließendes und eine Vielfalt von Information bietendes Werk darstellt.

A. M. Frei

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 6. 2nd Edition. XIV + 932 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 338 s (Subskriptionspreis 260 s). – Mit dem vorliegenden 6. Band der *Ency-*

clopedia of Chemical Technology werden die Titel «Complexing Agents to Dextrose and Starch Syrups» aus der Feder von 51 Spezialisten aus Hochschulen und der Industrie behandelt. Den größten Raum nehmen die Besprechungen der Chelatkomplexe, des Kupfers und seine Verbindungen, der Baumwolle, der Kristalle, der Cyanide und der Derivate des Cyclohexanols ein. – Ein weiteres größeres Kapitel ist den synthetischen Waschmitteln (Detergents) gewidmet. Wie bei den früheren Bänden zeugt die Darstellung der einzelnen Kapitel von großer Sachkenntnis der Bearbeiter und praktischer Erfahrung. Wertvoll erscheinen die nach jedem Kapitel angefügten Literaturübersichten. Besonders lesenswert sind auch die Beschreibungen der Kosmetika, der Cryogenics und der Cyaninfarbstoffe. – Auch dieser Band ist auf den neuesten Stand der Technik gebracht und stellt eine sehr gute Ergänzung der Fachliteratur dar. Er kann jeder Fachbibliothek wärmstens empfohlen werden.

H. Hopff

Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials, Vol. II A. Herausgegeben von G.T. RADO und H. SUHL. XVI + 443 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 15.00. – Wieder ist ein Band des mehrbändigen Werkes *Magnetism* erschienen, das den Anspruch erhebt, eine knappe, jedoch vollständige Darstellung des gegenwärtigen Wissens über magnetisch geordnete Stoffe zu geben. Der vorliegende Band enthält vor allem Beiträge, welche die Grundvorstellungen über die Struktur ferromagnetischer Stoffe zu vermitteln versuchen. Die beiden ersten Kapitel behandeln die kritischen Erscheinungen bei ferromagnetischen Systemen mittels den Methoden der statistischen Mechanik. Als Grundlage dienen dabei das exakt berechenbare Ising-Modell sowie das Heisenberg-Modell. – Im dritten Kapitel kommt der Begriff der magnetischen Symmetrie zur Sprache. Die magnetische Raumgruppe wird als eine Untergruppe des direkten Produkts einer gewöhnlichen Raumgruppe mit der Zeitinversionsgruppe definiert mit der zusätzlichen Eigenschaft, daß sie die Zeitinversion nicht enthält. Das vierte Kapitel befaßt sich mit den Hyperfeinwechselwirkungen in magnetischen Materialien. Dabei wird das Hartree-Fock-Näherungsschema zur Berechnung von Hyperfeinkonstanten benutzt und die Resultate mit den experimentellen Fakten konfrontiert. Das fünfte und sechste Kapitel sind der Kernresonanzspektroskopie von Antiferro- bzw. Ferromagneten gewidmet. Der Band schließt ab mit einem Versuch zu einer einheitlichen Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden. – Der Besitzer der beiden schon erschienenen Bände wird den vorliegenden Band freudig begrüßen, enthält er doch vieles, was auch für das Verständnis der übrigen Teile des Werkes unumgänglich ist.

H. Kummer

Progress in Medicinal Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von G.P. ELLIS und G.B. WEST. X + 221 Seiten. Butterworths, London 1965. Gebunden 67 s 6 d. – Über die Folge von ELLIS und WEST, deren 4. Band heute vorliegt, haben wir schon verschiedentlich referiert. Sie teilt sich mit der JUCKERSchen *Arzneimittelsynthese* im Bestreben, die pharmazeutischen Laboratorien über die Fortschritte einzelner Gebiete der Chemie und Pharmakologie in Form von Übersichtsreferaten zu informieren. Im 4. Band ist die Chemie allerdings auf einen bescheidenen Rahmen zurückgedrängt, sehr zugunsten der Pharmakologie. In dieser Richtung liegt das Kapitel der «Experimentellen Überempfindlichkeitsreaktionen» (P.S.J. SPENCER und G.B. WEST, University of London), der «Mechanismen der toxischen Wirkung» (J.M. BARNES, Medical Research Council und P.E. PAGET, Smith, Kline & French) und der «Arzneimittel-Rezeptor-Beziehungen» (E.W. GILL, Worcester College, Oxford). Der hochaktuelle Beitrag «Polypeptide mit medizinischem Interesse» (H.D. LAW, The Miles-Ames Laboratories, Stoke Court) bringt für die in den letzten Jahren bearbeiteten Peptidhormone alles Wissenswerte. Für jeden einzelnen Vertreter werden Strukturbestimmung, Synthese, Probleme von Konstitution und Wirkung und Klinik besprochen. Einmal mehr wird im letzten Abschnitt versucht, dem Problem «Analgetika und ihre Antagonisten: Biochemische Aspekte und Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung» (A.H. BECKETT und A.F. CASY, School of Pharmacy, London) beizukommen. Für den Peptidchemiker, nur sehr bedingt für die Information des Arzneimittelsynthetikers, ist der Beitrag von LAW mit fast 700 Literaturstellen zweifellos der wertvollste des Buches.

A. Marxer

Metalorganic Polymers. Von K.A. ANDRIANOV. X + 371 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 96 s. – Das Gebiet der metallorganischen Polymeren ist in den letzten Jahren vor allem wegen ihrer potentiellen Thermostabilität viel bearbeitet worden. Zusammenfassende Darstellungen (mit Ausnahme von solchen über Silicone) fehlten. Es ist daher zu begrüßen, daß das Buch des in diesem Gebiet führenden russischen Forschers K.A. ANDRIANOV nunmehr in englischer Übersetzung vorliegt. Da die russische Urfassung offenbar schon vor einigen Jahren erschienen ist, wird allerdings die Literatur nur bis zum Jahre 1961 berücksichtigt. Außerdem werden in dem vorliegenden Buch nur die metallorganischen Polymeren mit rein anorganischem Rückgrat behandelt, nicht dagegen Ketten aus anorganischen Elementen und Kohlenstoff (z.B. Polyphenylsilane, Polymethylsiloxane usw. oder auch innere Chelate) bzw. Verbindungen mit anorganischen Elementen in der Seitenkette. Diese Verbindungsklassen scheinen in der russischen Originalausgabe in einem zweiten Band behandelt worden zu sein, wie aus einer Bemerkung im Buch hervorgeht. – Der Hauptteil des Buches (166 Seiten) wird von der Besprechung der Polysiloxane eingenommen. Ein weiteres Kapitel (49 Seiten) behandelt Polymere mit Ketten aus Silicium, Sauerstoff und einem dritten anorganischen Element, wie Titan, Aluminium, Bor, Antimon usw., also Kopolymere. Ein drittes Kapitel (45 Seiten) bespricht weitere «elementorganische» Unipolymere, wie Polyaloxane, Phosphornitrilchlorid usw. In allen drei Kapiteln steht die Synthese und das chemische Verhalten gegenüber Wärme, Oxidation und Hydrolyse im Vordergrund. Angaben über andere Eigenschaften (Spektren, Gebrauchseigenschaften, Verhalten in Lösung) sind zwar gelegentlich eingestreut, im allgemeinen jedoch eher spärlich vorhanden. Weitere Informationen über Eigenschaften findet man jedoch in einem vorgeschalteten, zusammenfassenden Kapitel über Struktur und Eigenschaften von Polymeren mit anorganischen Ketten (60 Seiten). Die Suche nach bestimmten Eigenschaften und Verbindungen wird jedoch dadurch erschwert, daß das Buch kein Sachverzeichnis und kein Autorenregister enthält. Eine Durchsicht der zitierten Arbeiten zeigt, daß naturgemäß die russische wissenschaftliche Literatur besonders stark berücksichtigt wurde, daneben aber auch sehr stark die westliche Patentliteratur. Gerade in dieser Hinsicht mag das Buch vielen der auf diesem Gebiet Tätigen von großer Hilfe sein. – Die Ausstattung ist, wie von Interscience Publishers gewohnt, vorzüglich.

H.-G. Elias

Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol. 7. Von R.T. HOLMAN. XII + 308 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 80 s. – Der siebente Band dieser Reihe von Forschungsberichten aus dem Bereiche der Fettchemie bringt einen analytischen Beitrag von HÖRNING, KARMEN und SWEETLEY über Gaschromatographie der Lipide, ein Spezialgebiet, das bereits weite Ausdehnung erfahren hat. Willkommen ist eine Abhandlung von J.G. BIERI über antioxydative Effekte in Biochemie und Physiologie, d.h. über Einflüsse mit der Nahrung zugeführter Antioxydantien, die Wirkung letzterer auf

Enzyme und die antioxydativen Effekte des Tocopherols. Ein ausgedehntes Kapitel von ABRAHAMSSON, STÄLLBERG und STENHAGEN gilt den höher ungesättigten verzweigten Fettsäuren. F.L. CRANE referiert über Ubichinone. Leider ist die Literatur nur bis zum Jahre 1960 oder 1961 berücksichtigt (bei einem Buch mit dem Erscheinungsdatum 1964)!

K. Bernhard

Spectroscopic Properties of Rare Earths. By B.G. WYBOURNE. viii + 236 pages. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Bound 80 s. – The «inner» transition groups characterized by the presence of a partly filled 4f or 5f shell allow the arguments of atomic spectroscopy to be applied to the absorption spectra of crystals and solution as well. Actually, until quite recently, the gaseous ions were only known with the charges +1 and +2, whereas M(III) is the most common oxidation state. It is worth emphasizing that the lowest electron configuration of the gaseous atoms contains only two and not three valency electrons in ten of the lanthanides which rather should be called «barides» if chemical properties were not taken into account. – WYBOURNE's book is an excellent introduction at an intermediate level between HUND's vector coupling model (which is hardly of any use for predicting the energy differences) and the refined techniques of specific group-theoretical nature first introduced by RACAH. WYBOURNE is quite realistic at many points (the thousands of levels belonging to certain configurations with several partly filled shells cannot conceivably be identified even if complete experimental data were available) and attempts honestly objective reference to literature (and this, unfortunately, is worth mentioning nowadays). The chapters on intensities, the Zeeman effect and nuclear effects on atomic spectra contain much new material. The last four pages are perhaps the most fascinating; evidence is now accumulating that the electrostatic model of ligand fields really express the effects of weak covalent bonding. The simplest equation, 2-79, in the book should read $e_0 = N(N-1)/2$ which is not without interest because the nearly invariant oxidation state of the 4f group is connected with the large numerical value for E^0 in contrast to the 5f group (the technical warning may be made that E^0 means rather different things on different pages). The group-theoretical quantum number Γ on p. 208 ff. has the degeneracy number as left-hand superscript and not, as usually, the spin multiplicity. – The recent interest among technologists for rare-earth energy levels has sensibly decreased the average quality of work published and silenced old academic curiosity. WYBOURNE's book can be highly recommended as an efficient remedy of this situation.

Chr. Klizbüll Jørgensen

Einführung in die organische Chemie. Von F. KLAGES. 2. Auflage. XVI + 572 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. Gebunden DM 32,-. – Der «kleine Klages» ist in neuem Lichte erstanden. Da die erste Auflage bereits früher eingehend besprochen wurde (vgl. *Chimia* 15 [1961] 580), kann hier auf ein nochmaliges Eingehen auf die Vorzüge dieses handlichen außerordentlich übersichtlich gestalteten Lehrbuches verzichtet werden. Einer der großen Vorzüge der formalen organischen Chemie ist die Möglichkeit zum Aufbau einer klaren Systematik. Von dieser leicht lernbaren Gliederung im immer wieder bewährten klassischen Sinne hat KLAGES ausgiebig Gebrauch gemacht, wodurch sein Lehrbuch im wahrsten Sinne eine «Einführung in die organische Chemie» ist. In diesem didaktisch hochwertigem Sinne ist auch das Kapitel «Die Elektronentheorie der Valenz» zu verstehen, welches wohl dosiert in modernster Weise auf die chemische Bindung in der organischen Chemie eingeht und die Reaktionsmechanismen streift. Das Schwergewicht liegt dabei besonders auf Bindung und Mesomerie, zwei Begriffe von zentraler Bedeutung, welche dem Anfänger nicht früh genug klargemacht werden können. Gegenüber der ersten Auflage sind die früher semipolar formulierten Verbindungen z.B. des Phosphors und Schwefels mit Sauerstoff wieder durch Doppelbindungen ersetzt worden und damit auch gleichzeitig dem Fortschritt entsprechend der neue Begriff der $p\pi-p\pi$ -Bindung erläutert. – Ein besonders ansprechendes Kapitel sind die «zwischenmolekularen Beziehungen», deren zunehmende Bedeutung sich von Tag zu Tag mehr erweist. Man registriert mit Interesse neben der «Wasserstoffbrücke» die « π -Elektronenbrücke» für die in letzter Zeit stark in den Vordergrund gerückten « π -Komplexe». Ferner werden z.B. die Begriffe «Mischkristallbildung» und «Mischkristallisate» sorgfältig diskutiert und auseinandergehalten; findet man doch in der Literatur stets Hinweise für diesbezügliche Begriffsverwirrungen. Zum Schluß sei nachdrücklich auf die «Raumbildbeilage» hingewiesen, welche das Raumvorstellungsvermögen durch ganz hervorragende Stereobilder sehr erleichtert. Sie wurden gegenüber den Stereoprojektionen der ersten Auflage durch neuentwickelte Farben und Farbbrillen (Professor

BURCKHARDT, Berlin) wesentlich verbessert. Einband und Ausstattung des «kleinen Klages» sind womöglich noch besser und der Text wurde durch zahlreiche Ergänzungen auf den neuesten Stand der Entwicklung gebracht. Ein 36 Seiten umfassendes ausführliches Sachregister stellt für den Lernenden ein weiteres wertvolles Hilfsmittel dar.

H. Schaltegger

Histological Techniques for Electron Microscopy. Par D.C. PEASE. 2^e édition. XVI + 381 pages. Academic Press, New York/London 1964. Relié \$ 9.50. – Il s'agit ici de la réédition d'un manuel paru en 1960 et qui exposait les techniques – relativement peu nombreuses – d'un usage courant à cette époque. La première édition eut déjà un grand succès et rendit grand service à de nombreux laboratoires. La multiplication des méthodes et des matériaux d'inclusion a nécessité cette seconde édition, remaniée et surtout augmentée. En particulier, le chapitre concernant la fixation, celui concernant l'inclusion se sont enrichis, un paragraphe concernant la coloration est devenu un chapitre entier, et un bref chapitre concernant le «contraste négatif» a été introduit. – Comme l'indique son titre, cet ouvrage s'adresse avant tout à l'histologiste, à qui il sera extrêmement précieux. En effet tout ce qui concerne l'ultramicrotomie et l'utilisation d'un microscope électronique est exposé en détail, de façon très claire; les avantages et inconvénients des diverses méthodes sont indiqués avec objectivité, assez même pour laisser parfois dans l'embarras le microscopiste qui voudrait choisir une méthode. La bibliographie, réduite volontairement à un minimum, est cependant utile, et les suggestions faites par l'auteur pour l'équipement d'un laboratoire de microscopie électronique en histologie et pour son utilisation sont judicieuses. Les méthodes d'étude de particules, moins utiles aux histologistes, sont, elles, beaucoup moins complètes; le problème quantitatif n'est guère abordé, et les quelques méthodes indiquées sont très résumées, de façon claire d'ailleurs.

Janine Séchaud

The Oligosaccharides. Von J. STANEK, M. CERNY und J. PACAK. 567 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 21.00. – Als Fortsetzung der 1963 erschienenen umfangreichen Monographie *The Monosaccharides* legen die tschechischen Autoren jetzt eine Monographie *The Oligosaccharides* vor. Der Aufbau dieses Bandes entspricht dem des ersten Teils. Unter Berücksichtigung der Literatur bis Ende 1962 wird hier eine umfassende Darstellung des komplexen Gebietes der Oligosaccharide versucht. Di-, Tri- und Tetrasaccharide sind detailliert behandelt, doch findet man alle bekannten Vertreter bis hinauf zu den Hepta- und Oktasacchariden erwähnt. Breiten Raum nimmt die Darstellung der Methoden zur chemischen und enzymatischen Synthese von Oligosacchariden und zu ihrer Isolierung aus natürlichen Vorkommen ein. Von besonderem Wert sind die zahlreichen Tabellen der physikalischen Daten der Zucker und ihrer Derivate. Im übrigen folgt die Besprechung der Derivate, der desoxy- und aminozuckerhaltigen Oligosaccharide sowie der analytischen Methoden für Oligosaccharide dem bewährten Schema des ersten Teils. Über 4600 Literaturreferenzen erlauben ein rasches Auffinden von Originalarbeiten. Insgesamt präsentieren sich *The Oligosaccharides* als verlässliches Nachschlagewerk auf diesem Spezialgebiet der organischen Chemie und können interessierten Chemikern und Biochemikern empfohlen werden.

D. Beck

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 15. Von D. D. ELEY, H. PINES und P. B. WEISZ. X + 355 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 15.00. – Der 15. Band dieses Fortsetzungswerkes besteht aus sechs unabhängigen Abschnitten, die gemeinsam veranschaulichen, wie moderne physikochemische Methoden ein weiteres Vordringen in den Mechanismus der heterogenen

Katalyse ermöglichen. H. E. FARNSWORTH zeigt, wie dank instrumentellen Entwicklungen die Messung adsorbierter Filme mit Hilfe der Elektronenbeugung (LEED = Low Energy Electron Diffraction) eine wertvolle Methode geworden ist. A. TEREININ benützt die Reflexionsspektroskopie, um zwischen dem chemisorbierten und physikalisch adsorbierten Zustand an Katalysatoroberflächen zu unterscheiden. K. TAMARU behandelt in seinem Kapitel verschiedene Methoden zur Ermittlung der Adsorption mit fortschreitender chemischer Reaktion. Die Studien von D. BRENNAN umfassen die Spaltung von zweiatomigen Molekülen an Metallen, während G. K. BORESKOV zeigt, wie mit Hilfe von Isotopen-Sauerstoffaustausch an Metalloxid-Katalysatoren in den Mechanismus der heterogenen Katalyse vorgedrungen werden kann. Schließlich sei noch das Kapitel von G. C. BOND und P. B. WELLS erwähnt, in welchem die neuesten Anschauungen über den Mechanismus der Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Übergangsmetall-Katalysatoren erläutert werden, wobei die Bildung eines π -Komplexes auf der Oberfläche vertreten wird. – Im Totalen zeigt das vorliegende Buch, daß durch intensive Forschung mit Hilfe der neuesten entwickelten physikochemischen Methoden nur Schritt für Schritt in das tiefere Wissen der Katalyse vorgedrungen werden kann. Das Werk stellt somit für alle Wissenschaftler, die auf dem Gebiet der Adsorption und der heterogenen Katalyse arbeiten, eine wertvolle Zusammenstellung neuester Anschauungen und Möglichkeiten dar.

P. Guyer

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Méthodes physiques de l'analyse chimique.* Von H. H. WILLARD, L. L. MERRITT und J. A. DEAN. 696 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1965. Gebunden 115 F.
- Guaianolides and Germacranolides.* Von F. SORM und L. DOLEJS. Chimie des substances naturelles. Collection dirigée par E. LEDERER. 153 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1965. Broschiert 48 F.
- Leichtmetallanalyse.* Von H. GINSBERG. 4. Auflage. XVI + 338 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. Gebunden DM 48,-.
- Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 3. Herausgegeben von G. PORTER. VIII + 515 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden £ 5.
- Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie.* Von A. F. HOLLEMAN und L. SCHULER. 9., durchgesehene und erweiterte Auflage. XX + 174 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. Broschiert DM 16,-.
- Free-Electron Theory of Conjugated Molecules.* A Source Book. Papers of The Chicago Group 1949–1961. Von J. R. PLATT, K. RUEDENBERG, C. W. SCHERR, N. S. HAM, H. LABHART und W. LICHTEN. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Broschiert 23 s.
- Bituminous Materials: Asphalt, Tars and Pitches*, Vol. II: *Asphalt*, Part I. Von A. J. HOIBERG. XVIII + 698 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 210 s.
- Preparative Inorganic Reactions*, Vol. 2. Von W. L. JOLLY. X + 378 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 110 s.
- Valence Theory.* Von J. N. MURRELL, S. F. A. KETTLER und J. M. TEDDER. XIV + 401 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 50 s.
- A History of the Concept of Valency to 1930.* Von W. G. PALMER. VIII + 178 Seiten. Cambridge University Press, Cambridge 1965. Gebunden 42 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Cibacron-E-Farbstoffe für das Ausziehverfahren

Im Laufe eines Jahres hat die CIBA-Forschung acht neue Cibacron-E-Farbstoffe entwickelt, Farbstoffe, die prädestiniert für das Ausziehverfahren auf Cellulosefasern sind.

Zusammen mit den bisherigen Typen verfügt der Färber nun über ein nuancenmäßig reichhaltiges Ausziehsortiment mit folgenden, wesentlichen Vorteilen: sehr gute Ausbeute, perfekte Egalität, ausgezeichnete Durchfärbung, gute Gesamteigenschaften, hohe Betriebssicherheit.

Alle für das Ausziehverfahren geeigneten Cibacron-Farbstoffe sind mit dem Suffix «E» gekennzeichnet.

Das Cibacron-E-Sortiment umfaßt gegenwärtig folgende zwölf Marken: Cibacronbrillantgelb 3G-E*, Cibacronbrillantorange 2G-E*, Cibacronbrillantorange G-E, Cibacronrotbraun G-E, Cibacronschwarz 2G-E*, Cibacronbrillantrot 2B-E*, Cibacronrubin R-E, Cibacrontürkisblau G-E, Cibacrontürkischblau 2G-E*, Cibacronblau B-E*, Cibacronmarineblau FR-E*, Cibacrongrau G-E*.

* Neue Produkte, ® registrierte Marke.

Cuprofixgrün C-4GL/Solargrün 4GL

Als Ergänzung ihres Cuprofix-C- bzw. Solar-Sortiments brachte die SANDOZ AG, Basel, das neue, einheitliche Cuprofixgrün C-4GL/Solargrün 4GL heraus. Es dient, wie die übrigen Farbstoffe dieser beiden Reihen, zum Färben von Baumwolle, Zellwolle, Viscose- und Kupferreyon, Leinen sowie von Mischungen dieser Fasern in allen Verarbeitungsstadien. Auch Jute, Hanf und Sisal lassen sich mit dem neuen Produkt färben. Cuprofixgrün C-4GL/Solargrün 4GL besitzt gegenüber Kombinationen aus Gelb und Blau den Vorteil besseren Egalisiervermögens. Es läßt sich mit allen anderen Cuprofix-C- bzw. Solar-Farbstoffen nuancieren oder kombinieren. Außer für das Normalverfahren ist der Farbstoff auch für das HT-Verfahren bei 120°C sowie für den Celluloseanteil in Polyesteremischungen nach dem Einbadverfahren neben ®Foronfarbstoffen geeignet. Färbungen mit Cuprofixgrün C-4GL bzw. Solargrün 4GL sind gut lichteht; ihre Naßecktheiten können durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat/Essigsäure oder Cuprofix SL bzw. ®Sandofix WE h.k. verbessert werden. Nachtrag 4343 zur Musterkarte 1300, Solarfarbstoffe.

®Drimarenblau X-3LR*

Drimaren-X-Farbstoffe sind Reaktivfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren. Das neue, leicht rotstichige Drimarenblau X-3LR* wird vor allem für helle bis mittlere Blautöne und als Nuancierelement für Bordeaux, Braun, Oliv und Khaki empfohlen. Als «3L-Farbstoff» ergibt er – zusammen mit Drimarenätzorange

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

X-3LG* und Drimarenrubinol X-3LR* – hochlichtechte Kombinationsfärbungen, deren Nuance durch die gebräuchlichen Knitterfrei-ausrüstungen praktisch nicht beeinflußt wird. Färbungen mit Drimarenblau X-3LR* sind perfekt naßeht, beständig in der alkalischen Mehrfachkochwäsche und widerstehen einer Behandlung in Chlorbadewasser sowie in organischen Lösungsmitteln. – Auch die färberischen Eigenschaften der neuen Marke entsprechen dem bekannten Niveau der Drimaren-X-Farbstoffe: hohe Auszieh- und Fixierwerte, sehr gute Löslichkeit, gut auswaschbar. Drimarenblau X-3LR* egalisiert gut und färbt auch dicht geschlagene Gewebe oder stark gedrehte Garne gut durch. Nachtrag 4293 zur Musterkarte 1451, Drimaren X.

®Drimarenbrillantrot X-2B*

Drimarenbrillantrot X-2B* ist ein neuer Reaktivfarbstoff der Azoreihe zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren. Seine brillante, leicht blautichige Nuance stellt eine wertvolle Erweiterung des Sortiments dar, gestattet sie doch die Herstellung einer Anzahl interessanter Modenancen mit dem für Reaktivfarbstoffe bekannten Echtheitsniveau. Insbesondere besitzen die Färbungen eine perfekte Mehrfachkochwaschbarkeit, sind lösungsmittel- und mercerisierrecht und gut geeignet für die Knitterfrei-ausrüstung. Färberisch gesehen fügt sich Drimarenbrillantrot X-2B* sehr gut in die Drimaren-X-Reihe ein: Es weist hohe Auszieh- und Fixierwerte auf, zeigt ein kräftiges Aufbauvermögen und ist hartwasserbeständig. Der nichtfixierte Farbstoffanteil läßt sich leicht auswaschen. Nachträge 4333 und 4334 zur Musterkarte 1451.

Errata

Chimia 19 (1965) 507–508, Autoréférent: CHARLES R. ENGEL (Université Laval, Québec, Canada), Les transpositions Favor-sky d'acétylecyclanes α-halogénés. Des erreurs se sont malencontreusement introduites dans l'impression du texte. La rédaction prie les lecteurs de bien vouloir l'en excuser et de prendre note des corrections suivantes.

Schéma I (page 507):

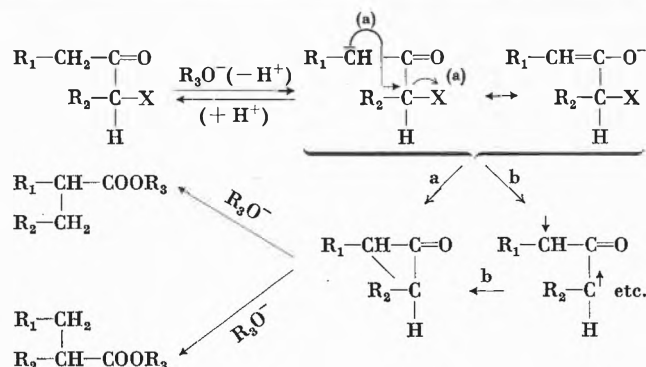
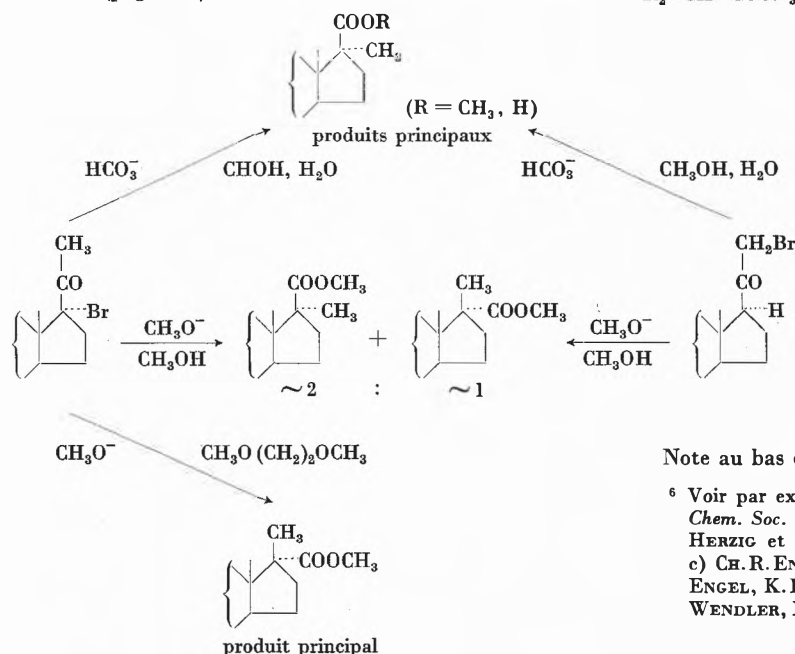


Schéma II (page 508):



Note au bas de la page 507:

- ⁶ Voir par exemple: a) R.E. MARKER et R.B. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 216; b) H. HEUSSER, CH. R. ENGEL, P. TH. HERZIG et PL. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 2229; c) CH. R. ENGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4727; d) CH. R. ENGEL, K. F. JENNINGS et G. JUST, *ibid.* 78 (1956) 6153; e) N. L. WENDLER, R. P. GRABER et J. J. HAZEN, *Tetrahedron* 3 (1958) 144.

Zur photochemischen Decarbonylierung von Aldehyden in Lösung¹

Von KURT SCHAFFNER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Summary

The photochemistry of the saturated aldehydes **9** and **12**, and of the β,γ -unsaturated, homoallylic conjugated aldehydes of type **17** and **29** in solution has been investigated. The saturated compounds revealed competitive photochemical reactions such as decarbonylation according to equation (5) as the major reaction path, and intramolecular γ -hydrogen transfer with *sec*-cyclobutanol formation according to equation (4).

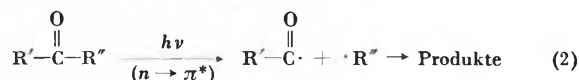
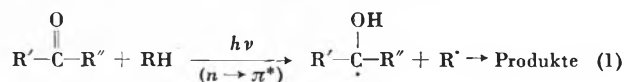
In the unsaturated aldehydes of type **17** and **29** photolytic decarbonylation is accelerated and occurs to the exclusion of other reactions. The aldehydic hydrogen is almost entirely transferred in an intramolecular process to the original formyl position. To a large extent, the reaction is insensitive to the presence of molecular oxygen or to the nature of the solvent. Further, photolytic decarbonylation could neither be effected by employing triplet sensitizers such as acetophenone or benzene, nor be quenched by irradiating in 1,3-pentadiene solution. Comparative rate studies of aldehyde conversion and product formation with compounds **29** and **30** showed no primary isotope effect.

Two mechanistic alternatives [equations (6) and (7)] are discussed for the photodecarbonylation of homoallylic conjugated aldehydes which cannot be distinguished on the basis of the data presented. The first is a unimolecular 1,2-rearrangement of hydrogen with synchronous liberation of carbon monoxide (6). The second (7) is a dissociation into a radical pair having close orbital overlap of its components which is not disengaged before hydrogen transfer and product formation. Such overlap is partially preformed in the ground and excited states of the starting aldehydes. The proposed radical pair (7) effects minimum reactivity towards radical scavengers and maximum spatial orientation for the hydrogen transfer process. Reversal in relative orientation within the pair of the radical components and/or dissociation of the portion of non-conjugated aldehyde present—both connected with a somewhat less pronounced "cage effect"—are tentatively held responsible for the formation of the minor product of type **19** which originates from **17** by a less than completely intramolecular hydrogen transfer [equation (8)].

Die lichtinduzierten Reaktionen gesättigter Ketone und Aldehyde in Lösung gehören zu einem jener Gebiete, welche seit jeher das Hauptinteresse der organischen Photochemiker beansprucht haben. Die heutigen Kenntnisse vermitteln bereits eine sehr umfassende Übersicht über die vielfältige photochemische Reaktivität dieser Substanzklasse und, in manchen Fällen, einen vertieften Einblick in photophysikalische und mechanistische

Details der Umsetzungen². Augenscheinlicher als bei den meisten anderen Chromophoren beeinflussen hier Struktur der Molekeln und Reaktionsbedingungen (u. a. Substratkonzentration, Natur des Mediums) in maßgebender Weise das chemische Verhalten der durch Lichtabsorption angeregten Spezies sowie der daraus resultierenden, vielfach sehr reaktiven Primärprodukte. Das Studium dieser reaktionsbestimmenden Faktoren ist auf zwei wichtige Aspekte der Photochemie ausgerichtet. In Kombination mit physikalischen Messungen können so Auskünfte über die – experimentell sonst nur schwer erfaßbaren – Eigenschaften der sehr kurzlebigen elektronischen (n,π^*) Anregungszustände erarbeitet werden. Zudem besteht auch ein beträchtliches präparatives Interesse, lassen sich doch die Umsetzungen oft durch eine zweckentsprechende Wahl des Reaktionssystems selektiv in einer gewünschten Richtung führen.

Zu den dominierenden chemischen Primärreaktionen gelöster gesättigter Ketone und Aldehyde im n,π^* -Anregungszustand zählen vorwiegend Reduktionsvorgänge [Gl. (1)] und α -Spaltungen [Gl. (2)]. Vorbedingung für den ersteren Reaktionsmodus ist, daß im Reaktionssystem Wasserstoffatome zur Verfügung stehen, die durch den im angeregten Zustand elektrondefizitären

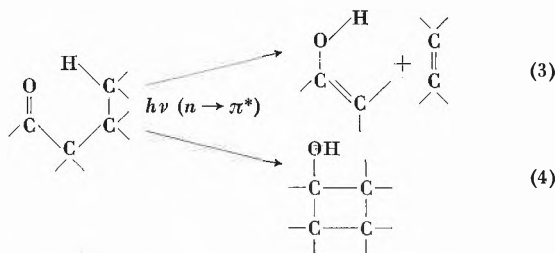


Carbonylsauerstoff homolytisch abstrahierbar sind. Sie können in einem bimolekularen Prozeß einem zweiten Molekül [z. B. geeigneten Lösungsmittelmolekülen, vgl. Gl. (1)] entnommen werden. Bei Carbonylverbindungen, die in sterisch erreichbarer Distanz zum Sauerstoff mindestens ein Wasserstoffatom besitzen (allgemein bevorzugt: γ -Stellung), überwiegen dagegen meist intramolekulare Wasserstoffübertragungen, die nach den Gleichungen (3) und (4) entweder zu β -Spaltungen (in die Enolform eines Carbonylfragmentes und ein Olefin)

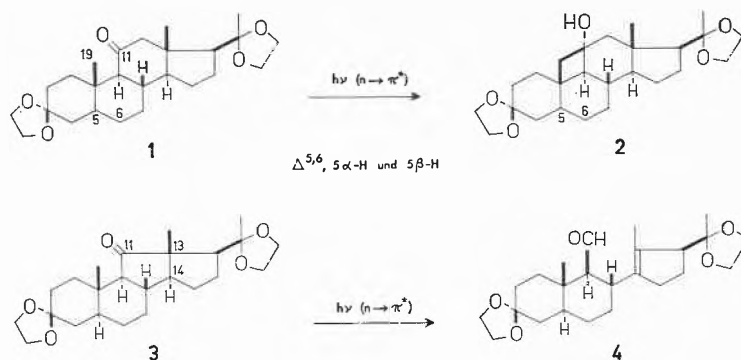
² Für neuere Übersichtsartikel siehe z. B. (a) R. SRINIVASAN, *Advances Photochem.* 1 (1963) 83; (b) K. SCHAFFNER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 22 (1964) 1; (c) G. QUINKERT, *Angew. Chem.* 77 (1965) 229, und *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 4 (1965) 211.

¹ Hauptvortrag an der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf, 25. September 1965.

oder Zyklisationen (zu Cyclobutanolen im Falle einer γ -Wasserstoffübertragung) Anlaß geben. Für die Primärschritte von sowohl γ -Wasserstoffübertragung als auch α -Spaltung ist zu erwarten, daß sie in Lösung oder kondensierter Phase eine hohe Strukturspezifität aufweisen. Im ersteren Fall [Gleichungen (3/4)] sind für die Einstellung eines optimalen zyklischen Übergangszustandes Konstitution und sterischer Aufbau des Moleküls von maßgebendem Einfluß. Ferner ist in beiden Fällen [Gleichungen (2) und (3/4)] der Energiebedarf für die homolytische Spaltung der C-C- bzw. C-H-Bindung direkt von konstitutionellen Faktoren abhängig.



Die nachfolgenden Ausführungen befassen sich mit einigen neueren Resultaten aus einer noch nicht abgeschlossenen Arbeitsreihe, die im Laboratorium von Professor JEGER³ im Gange ist, und die als Ausgangspunkt eine Untersuchung der Strukturspezifität photochemischer Reaktionen vom Typus (2) und (3/4) zum Ziel hatte. Als eine für diese Zwecke besonders geeignete Substratklasse wurden vorerst die leicht zugänglichen Steroide gewählt. Im starren Ringsystem dieser Verbindungen ist eine wahlweise räumliche Fixierung verschiedenster Reaktionszentren realisierbar, die in willkommener Weise zu einer Erhöhung des Entropiegewinnes beiträgt, der intramolekulare Prozesse [z.B. Gleichungen (3/4)] vor ihren bimolekularen Varianten [vgl. (1)] allgemein auszeichnet. Gleichzeitig wird dadurch die Beurteilung sterischer Faktoren, welche die zu untersuchenden Reaktionen beeinflussen, erleichtert. In diesem Zusammenhang wurden u.a. diverse 11-Oxosteroide in Äthanollösung bestrahlt, wobei vorwiegend durch selektiven Angriff an der Methylgruppe 19 Cyclobutanolbildung [vgl. (4)] eintrat [z.B. 1 → 2 (5 α -H, 5 β -H und $\Delta^{5,6}$).⁴ Obwohl in allen Fällen die Geschwindigkeiten des Ketonumsatzes klein blieben, was auf relativ niedrige Quantenausbeuten für diesen Reaktionstypus hinweist, traten Konkurrenzreaktionen [z.B. vom Typus (1), (2) oder (3)] nur in höchstens sehr untergeordnetem Maße auf. Die hohe Selektivität der



γ -Wasserstoffverschiebung in dieser Verbindungsclass⁵ weist auf eine subtile Abhängigkeit des Reaktionschrittes von der räumlichen Anordnung der Wasserstoff- und Carbonylsauerstoffatome hin. Dies kann damit begründet werden, daß bei der γ -Verschiebung der Wasserstoff vom p_γ -Orbital des Sauerstoffs übernommen wird, das im n, π^* -Anregungszustand nur von einem nichtbindenden Elektron besetzt ist⁶.

Das zur 11-Oxopregnan-Verbindung 1 (5 α -H) analog gebaute C-Norketon 3 hingegen zeigte unter denselben Bestrahlungsbedingungen ein ganz andersartiges Verhalten. Es wurde, unter Öffnung der 11,13-Bindung und intramolekularer 14 → 11-Verschiebung eines Wasserstoffatoms, sehr rasch und quantitativ zum ungesättigten Aldehyd 4 isomerisiert⁷. Als Primärschritt dürfte der Reaktion nach Untersuchungen von QUINKERT^{1c} eine α -Spaltung zu einem Acyl-Alkyl-Radikalpaar [vgl. (2)] zugrunde liegen. Die sehr augenfällige Bevorzugung dieser Reaktionsvariante gegenüber der Cyclobutanolbildung kann mit der klassischen Spannung im *trans*-verknüpften Ring-C,D-System von 3 begründet werden, die sehr viel höher sein muß als in Verbindungen vom Typus 1.

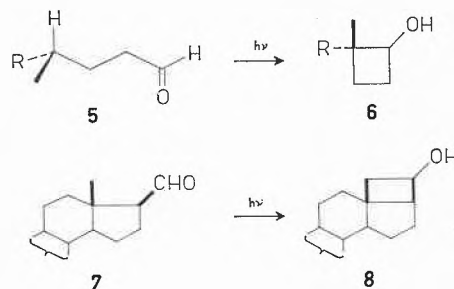
Auch Aldehyde sind zur γ -Wasserstoffübertragung unter Cyclobutanolbildung befähigt*. Die UV-Bestrahlung

⁵ Für eine Ausnahme siehe E. ALTENBURGER, H. WEHRLI und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 704.

⁶ Vgl. dazu H. E. ZIMMERMANN und D. I. SCHUSTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4527.

⁷ J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1255.

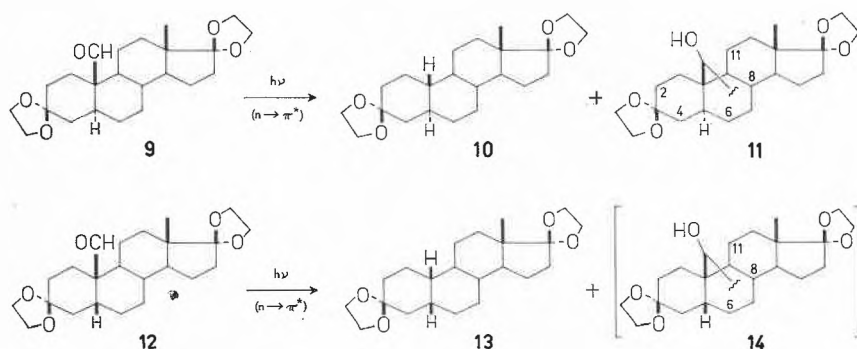
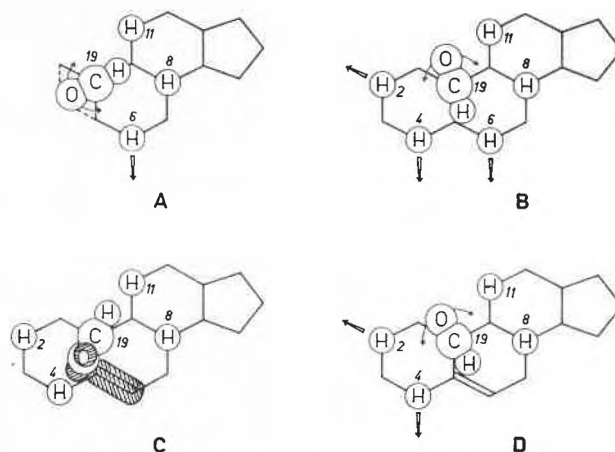
* Beispiele dafür wurden schon früher sowohl für aliphatische Aldehyde (5 → 6) [I. ORBAN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3033] als auch für den Steroidaldehyd 7 (→ 8) [H. IMMER und C. LEHMANN, unveröffentlichte Versuche; vgl. ^{1b,3}] erbracht.



³ Vgl. dazu auch O. JEGER und K. SCHAFFNER, *Chem. Weekbl.* 60 (1964) 389.

⁴ H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2162; M. S. HELLER, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 45 (1962) 1261; J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 46 (1963) 1599.

lung der gesättigten, an C-5 diastereomeren Steroidaldehyd **9** und **12** in Äthanollösung im Stickstoffstrom führte jedoch vorwiegend zu einer lichtinduzierten Decarbonylierung und Ausbildung der Östranderivate **10** und **13** (Ausbeuten: 37% bzw. 48% bei vollständigem Aldehydumsatz). Die restlichen Produktgemische, die in beiden Versuchen anfielen, enthielten mindestens je ein *sek.*-Cyclobutanolderivat. In der 5 α -Reihe gelang es, eine entsprechende Verbindung in kleiner Menge direkt zu isolieren (vgl. **11**), während in der 5 β -Reihe erst nach der Chrom(VI)-oxid-Oxydation des Gemisches das ketonische Folgeprodukt eines solchen Derivates (vgl. **14**) in reiner Form erhalten wurde. In beiden Fällen ist die Haftstelle der neuen, photochemisch ausgebildeten C-C-Bindung des Vierrings noch unbekannt.

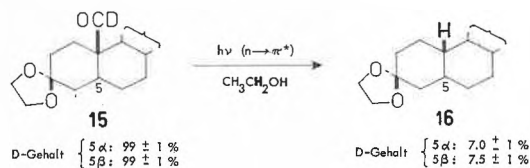


Aus der Modellbetrachtung der gesättigten Steroidaldehyd **9** und **12** (vgl. dazu die Modellprojektionen **B** bzw. **A**) ist ersichtlich, daß in **9** insgesamt fünf (an C-2, -4, -6, -8 und -11) und in **12** drei axiale, β -ständige Wasserstoffatome (an C-6, -8 und -11) die sterischen Voraussetzungen für eine Abstraktion durch die n, π^* -angeregte Formylgruppe 19 erfüllen. Allerdings muß *a priori* eine gewisse Staffelung in der Bevorzugung dieser potentiellen Angriffsziele erwartet werden. So dürfte eine Differenzierung durch Unterschiede im Substitutionsgrad der Wasserstoff-Haftstellen⁸ und in der konformativen Flexibilität der betreffenden Ringe (siehe Pfeile in **A**, **B** und **D**), durch sterische Wechselwirkungen bei der Überbrückung des Ringsystems im Übergangszustand und durch bevorzugte Orientierung der Formylgruppe hervorgerufen werden.

Die lichtinduzierte Umsetzung von **9** und **12** wurde nicht wesentlich beeinträchtigt, wenn die Reaktionslösung während der Bestrahlung mit einem Sauerstoffstrom anstelle eines Stickstoffstroms beschickt wurde. Die Ausbildung der Verbindungen **10** und **13** wurde dabei jedoch unterbunden, und es entstanden an ihrer

Stelle polarere Produkte – vermutlich entsprechende 10-Hydroperoxide. Wenn anstelle der Aldehyde **9** und **12** deren 19-Deuteroderivate (vgl. **15**) denselben Bestrahlungsbedingungen (in Stickstoffatmosphäre) unterworfen wurden, enthielten die resultierenden Decarbonylierungsprodukte nur noch etwa 7% des Deuteriumgehaltes (vgl. **16**) der Ausgangsverbindungen. Beide Resultate

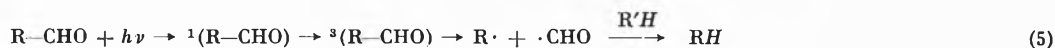
belegen, daß im Primärschritt der photolytischen Decarbonylierung von **9** und **12** eine Dissoziation der 10,19-Bindung in ein *tert.*-(C-10)-Alkyl- und ein Formylradikal eintritt. Die Ausbildung der Produkte **10** und **13** erfolgt anschließend durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an das Alkylradikal. Das Ergebnis der Versuche mit deuterierten Aldehyden (**15** → **16**) zeigt, daß dabei als Wasserstoffquelle sowohl das Lösungsmittel (Äthanol⁹) als auch das Formylradikal dienen. Diese Kriterien lassen sich mit den mechanistischen Aspekten der photochemischen Decarbonylierung aliphatischer gesättigter Aldehyde in Lösung in Übereinstimmung bringen. Die Tendenz zur Dissoziation steigt bei den letzteren mit dem Substitutionsgrad des α -Kohlenstoffatoms: Trimethylacetaldehyd und α, α -Dimethylbutyraldehyd scheinen daher besonders leicht zu reagieren¹⁰.



⁸ Untersuchungen an aliphatischen Methylketonen (I. ORBAN, Diss. ETH, Zürich 1963) zeigten, daß die Tendenz zur Cyclobutanolbildung in der Reihenfolge *primär* < *sekundär* < *tertiär* gebundener γ -ständiger Wasserstoffatome ansteigt.

⁹ Primäre und sekundäre Alkohole können leicht durch Radikale dehydriert werden.

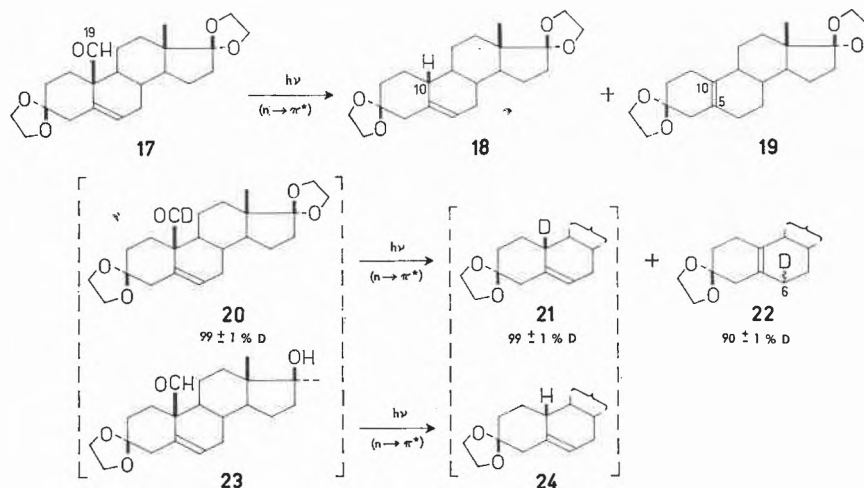
¹⁰ J. B. CONANT, C. N. WEBB und W. C. MENDUM, *J. Amer. Chem. Soc.* **51** (1929) 1246.



Nach neueren Untersuchungen¹¹ erfolgt die Decarbonylierung aus dem Triplett-Anregungszustand des Aldehyds [Gl. (5)]; sie kann durch Triplettenergie-Übertragung (z.B. mittels Benzophenon, E_T 73,6 kcal/Mol) sensibilisiert werden.

In unsere Untersuchungen wurden schließlich auch die $\Delta^{5,6}$ -ungesättigten Steroidalaldehyde **17**, **20**¹² und **23** einbezogen. Sie sind durch eine ausgeprägte homoallylische Konjugation charakterisiert, die sich in einer bathochromen Verschiebung und erhöhten Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande (310 nm) und dem Auftreten einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Ladungstransfer-Bande bei 226 nm sowie in einem relativ großen Cotton-Effekt ausdrückt. Das negative Vorzeichen des Cotton-Effektes stimmt mit der in der Modellprojektion C wiedergegebenen Orientierung der Formylgruppe **19** überein, welche für die Überlappung des nichtbindenden p -Orbitals der Carbonylgruppe und der π -Orbitale der Doppelbindung im Grundzustand und damit zur Konjugation erforderlich ist. Mit sinkender Meßtemperatur verstärkten sich die CD-Maxima noch [z. B. **17**: $\Delta \epsilon_{309\text{ nm}} = -10,12$ (bei $+20^\circ$), bzw. $-12,37$ (bei -188°)], was auf einen bei Zimmer-

wurde dabei zu mindestens 92% zu einem Produktgemisch decarbonyliert, das sich zu etwa 95% aus dem $\Delta^{5,6}$ -Östrenderivat **18** und zu etwa 5% aus dessen $\Delta^{5,10}$ -Isomeren **19** zusammensetzte. Diese äußerst glatte lichtinduzierte Decarbonylierung stellt, im Vergleich zu derjenigen der gesättigten Analoga, eine weitaus bevorzugtere Reaktion mit offensichtlich größerer Quantenausbeute dar. Dementsprechend dominiert sie auch vollständig über die in der gesättigten Reihe noch auftretenden γ -Wasserstoffübertragungsprozesse, obwohl auch in **17** vier axiale Wasserstoffatome in sterisch günstigen Positionen für eine Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff stehen. Dies gilt hier in besonderem Maß für den 4β -Wasserstoff, der dank seiner Allylstellung zur Doppelbindung und seiner räumlichen Disposition zur (bei Zimmertemperatur bereits überwiegend homoallylisch konjugierten) Carbonylgruppe (vgl. C) dafür speziell prädestiniert wäre. Die Bevorzugung der Decarbonylierungsvariante im Aldehyd **17** kann nun möglicherweise schon allein darauf zurückgeführt werden, daß einerseits die Fähigkeit der Carbonylgruppe zur intramolekularen Wasserstoffabstraktion durch die

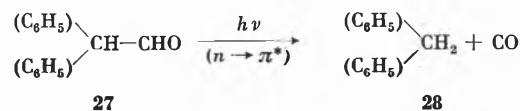


Kopplung des n, π^* -angeregten Chromophors mit dem π -System der Doppelbindung blockiert wird. Andererseits dürfte gerade die Dissoziation der 10,19-Bindung [vgl. Gl. (2)] dank deren allylischen Anordnung zur Doppelbindung wesentlich erleichtert werden. Diese zu erwartende Beschleunigung der photolytischen Decarbonylierung durch β, β' -ständige ungesättigte Systeme¹³ bzw. Dreiringe¹⁴ ist inzwischen für diverse Ketone experimentell belegt worden. Sie bestimmt auch das Verhalten von Aldehyden, wie dies Bestrahlungsversuche mit Diphenylacetaldehyd (**27**), der deutlich rascher als ent-

temperatur noch vorhandenen Restbestand von anderen, nichtkonjugierten Rotameren (vgl. z.B. die Projektion D, welche eine zu C alternative Orientierung der Formylgruppe **19** mit minimalen sterischen Wechselwirkungen darstellt) hinweist, der mit sinkender Temperatur zugunsten der durch Orbitalüberlappung stabilisierten Anordnung C zurückgeht.

Der β, γ -ungesättigte Aldehyd **17** wurde unter der Einwirkung von UV-Licht ($n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) deutlich rascher als seine gesättigten Analoga umgesetzt. Er

sprechende aliphatische Aldehyde zu Diphenylmethan (**28**) decarbonylierte, bestätigten.



Die weitere Untersuchung der Decarbonylierung der ungesättigten Aldehyde vom Typus **17** zeigte nun aber,

¹¹ J.D. BERMAN, J.H. STANLEY, W.V. SHERMAN und S.G. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** (1963) 4010.

¹² J. IRIARTE, J. HILL, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 114.

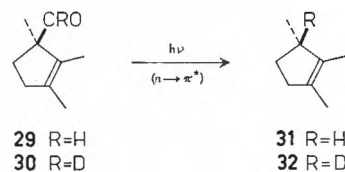
¹³ O.L. CHAPMAN, D.J. PASTO, G.W. BORDEN und A.A. GRISWOLD, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1962) 1220; K. MISLOW und A.J. GORDON, *ibid.* **85** (1963) 3521; G. QUINKERT, K. OPITZ, W.W. WIERSDÖRFF und J. WEINLICH, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1863.

¹⁴ R.H. EASTMAN, J.E. STARR, R.ST. MARTIN und M.K. SAKATALL, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2162.

daß die Anwesenheit der Doppelbindung nicht nur den Umsatz des Ausgangsmaterials beschleunigt, sondern entweder den photochemischen Primärprozeß modifiziert oder die Reaktivität der Primärprodukte [Sekundärreaktion des Radikalpaars, vgl. Gl. (5)] maßgeblich beeinflußt. Die Umwandlung konnte durch diverse Modifikationen der Reaktionsbedingungen nicht beeinträchtigt werden. So wurden wahlweise Äthanol und Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet, und die Reaktionslösung (Äthanol) mit einem Sauerstoffstrom beschickt, ohne daß die Umsetzung $17 \rightarrow 18 + 19$ wesentlich beeinflußt wurde. Ein Vergleich mit den entsprechenden Befunden für die Photodissoziation der gesättigten Aldehyde **9** und **12**, die eine wirkungsvolle Beeinträchtigung der primären Rekombination des nach Gl. (5) entstehenden Formyl- bzw. Wasserstoff-/Alkyl-Radikalpaars sowohl durch das Lösungsmittel (Äthanol) als auch in noch höherem Maß durch gelösten Sauerstoff illustrieren, zeigt, daß dabei keine radikalischen Zwischenprodukte auftreten, die mit Radikalfängern reagieren können. Der spezifische Einbau von Deuterium in der Stellung C-10 der Ursprungsmolekel bei der UV-Bestrahlung des Deuteroaldehyds **20** ($\rightarrow$ **21**) und eines äquimolaren Gemisches von **20** und **23** ($\rightarrow$ **21**) in Äthanol beweist schließlich, daß hier bei der Ausbildung des Hauptproduktes (d.h. **18**, **21**, **24**) das Formylwasserstoffatom bzw. -deuteriumatom praktisch ausschließlich intramolekular übertragen wird.

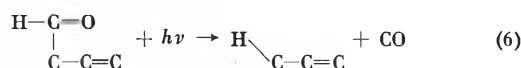
In unsere Untersuchungen der photolytischen Decarbonylierung von β,γ -ungesättigten Aldehyden wurden auch das ebenfalls homoallylisch konjugierte (R)-(+)-Lauroleinal (**29**)¹⁵ und dessen Deuteroderivat **30** einbezogen. Bei der UV-Bestrahlung ($n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) in Pentanlösung und unter Stickstoff decarbonylierten beide Verbindungen praktisch quantitativ unter Ausbildung von (S)-(-)-1,2,3-Trimethyl-cyclopent-1-en (**31**) bzw. dessen deuterierten Analogon **32**. Wenn ein äquimolares Gemisch von **29** und **30** in Pentanlösung bis zu einem Umsatz von 48% photolysiert wurde, ließ sich durch die in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführte massenspektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches kein Isotopeneffekt auf die Geschwindigkeit des Aldehydverbrauchs und der Kohlenwasserstoffbildung nachweisen. Die Reaktion von **29** konnte ferner weder mit Triplettfängern (Bestrahlung von **29** in 1,3-Pentadienlösung) verlangsamt oder unterbunden, noch – im Gegensatz zur Decarbonylierung gesättigter Aldehyde¹¹ – durch Triplettenergie-Übertragungsversuche (unter Verwendung von Acetophenon bzw. Benzol als Sensibilisatoren) ausgelöst werden. Diese Befunde allein reichen noch nicht zu einer definitiven Bestimmung der Multiplizität der reaktiven, elektronisch angeregten Spezies von **29**. Sie weisen aber darauf hin, daß die Umwandlung $29 \rightarrow 31$ entweder ausschließlich *via* den Singlettan-

regungszustand des Lauroleinals erfolgt, oder aber *via* den Triplettzustand, wobei allerdings gleichzeitig die Triplettenergie von **29** größer als 84 kcal/Mol (Benzol) sein muß und die Quantenausbeute der Decarbonylierung diejenige des Triplett-Löscheffekts durch 1,3-Pentadien zu übertreffen hat.

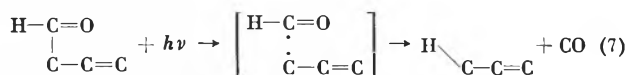


Die besprochenen experimentellen Unterlagen sind noch zu lückenhaft, um eine definitive Aussage über den Mechanismus der Photodecarbonylierung der homoallylisch konjugierten Aldehyde vom Typus **17** und **29** zu gestatten. Diese Reaktionen bilden denn auch Gegenstand weiterer Untersuchungen in unserem Laboratorium, die zudem auf weitere Aldehyde mit β -ständigen und noch weiter entfernten π -Systemen ausgedehnt werden. Für die Umwandlungen $17 \rightarrow 18$ und $29 \rightarrow 31$, welche anscheinend nach demselben Reaktionsprinzip ablaufen, müssen zurzeit zwei Kategorien möglicher Mechanismen in Betracht gezogen werden:

a) Ein photochemischer Primärprozeß, der aus dem elektronischen Anregungszustand des Aldehyds unter molekularer Umlagerung des Formylwasserstoffs und simultaner Elimination von Kohlenmonoxid direkt zum Produkt führt [Gl. (6)]. Diese Formulierung ist formal identisch mit dem Dissoziationsmodus einfacher Aldehyde aus dem Singlettanregungszustand, der in der Gasphase bei der Einstrahlung von kurzwelligem UV-Licht vorherrscht (z. B. $^1[\text{CH}_3\text{CHO}] \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ bei 253,7 nm).¹⁶ Für den Vorgang wurde von NOYES¹⁶ eine Insertion des Wasserstoffs zwischen die beiden Kohlenstoffatome durch eine Kombination von C-C-Streck- und C-H-Biegungsschwingungen auf hohen Vibrationsniveaus des Singlettzustandes erörtert.



b) Eine Dissoziation in ein Radikalpaar, dessen Formylfragment im Überlappungsbereich des π -Systems des Allylradikal-Partners bis zur Kohlenmonoxid-Freisetzung und intramolekularen Wasserstoffübertragung verbleibt [Gl. (7)].



Der erstgenannte Mechanismus [Gl. (6)] müßte im Singlettzustand ablaufen, um die direkte Ausbildung der neuen CH-Bindung zu ermöglichen. Das Fehlen

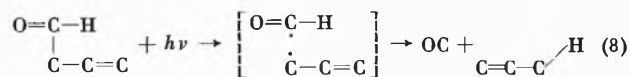
¹⁵ Wir danken Herrn Professor R. B. WOODWARD, Harvard University, Cambridge (USA), bestens für die Bekanntgabe der in seinem Laboratorium bewiesenen (R)-Chiralität des (+)-Lauroleinals (**29**).

¹⁶ Vgl. C. S. PARMENTER und W. A. NOYES jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 416 und die dort zitierten Literaturstellen.

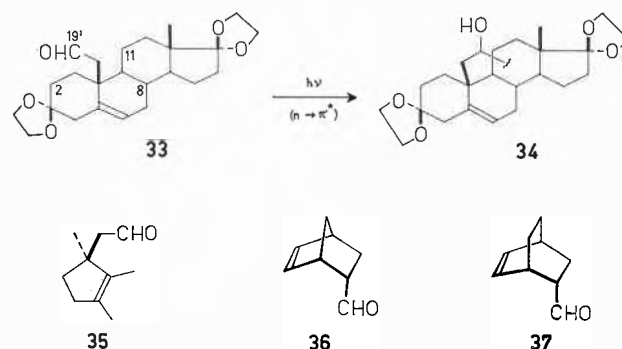
eines Isotopeneffektes auf die Photodecarbonylierung des Aldehydpaars **29/30** schließt eine Wasserstoffverschiebung im Primärprozeß nicht unbedingt aus. Es müßte dabei allerdings vorausgesetzt werden, daß die Vibrationsenergie der reagierenden Aldehydspezies genügt, um die Differenz der Aktivierungsenergien für Wasserstoff- und Deuteriumsübertragung wettzumachen. Die in der Gl. (7) gewählte Formulierung¹⁷ der Variante, die unter b) umschrieben wurde, stellt insofern eine Vereinfachung dar, als auf der Stufe des Radikalpaars und vor der Stabilisierung durch die Ausbildung der Endprodukte u.a. schnelle Umlagerungsprozesse zu diradikalischen Zwischenprodukten möglich sind. Das Formyl-/Allyl-Radikalpaar in Gl. (7) müßte sich durch eine sehr große Reaktionsträgheit gegenüber Medium und gelöstem Sauerstoff, die beide im Fall der gesättigten Aldehyde [vgl. Gl. (5)] sehr wirksam intervenieren, auszeichnen. Ein Grund dafür könnte in der besonders engen elektronischen Interaktion der beiden Partner gesehen werden, die schon vor der Dissoziation durch die Orbitalüberlappung des Carbonylsauerstoffs und der Doppelbindung vorgegeben ist. Die relative gegenseitige Orientierung der beiden Radikale und damit auch der weitgehend spezifische Einbau des Wasserstoffs an der vormaligen Formylhafterstelle wäre dadurch ebenfalls vorbestimmt – der letztere unter der Voraussetzung, daß die Disproportionierung der Radikalpartner schneller ist als ihre Beweglichkeit innerhalb des «Käfigs».

Die Ausbildung des Nebenproduktes **19** bzw. **22** in der Steroidreihe, bei welcher zu 10% Wasserstoff dem Lösungsmittel entnommen wird, mag auf eine derartige Umorientierung der Partner zurückgehen. Eine damit verbundene Verminderung des «Käfigeffektes» könnte für den geringen Anteil an intermolekularer Wasserstoffabstraktion durch das Allylradikal verantwortlich sein. Eine alternative bzw. zusätzliche Erklärung für die Entstehung von **19** und **22** kann in der photolytischen Dissoziation des Restbestandes an nichtkonjugierten Rotameren der Aldehyde **17** (vgl. D) und **20** gefunden werden. Auch hier könnten die entstehenden Fragmente in einem Radikalpaar blockiert werden, in welchem die zu Gl. (7) inverse Orientierung der beiden Komponenten [vgl. Gl. (8)] überwiegt und damit zu einer bevorzugten Wasserstoff- bzw. Deuterium-Übertragung an das Kohlenstoffatom 6 (→ **19**, **22**) führen dürfte. Die beobachtete beschränkte Interaktion mit dem Lösungsmittel kann in der Variante (8) mit einem im Vergleich zu (7) klei-

neren Überlappungsbereich der Radikalpartner begründet werden.



Die photolytische Decarbonylierung von Aldehyden kann als Abbaumethode in geeigneten Fällen auch nützliche präparative Anwendungsmöglichkeiten erschließen. Ganz besonders gilt dies für β,γ -ungesättigte, homoallylisch konjugierte Aldehyde, deren rasche und äußerst glatte lichtinduzierte Umwandlung u.a. auch zur selektiven Markierung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoffisotopen ausgenutzt werden kann. Daß dabei die relative Lage von Carbonylgruppe und Doppelbindung von ausschlaggebender Bedeutung ist, ersieht man aus dem Beispiel der γ,δ -ungesättigten Aldehyde **33**, **35** (die Homologen der Aldehyde **17** und **29**), **36** und **37**, die unter UV-Bestrahlungsbedingungen keine signifikante Tendenz zur Photodecarbonylierung zeigten. Das Reaktionsbild des Steroidaldehyds **33**¹⁸ z.B. trug vielmehr die Merkmale der photochemischen Umsetzung der gesättigten Steroidaldehyde **9** und **12**, in dem als wesentlichste Verbindung ein isomeres Cyclopentanol-Derivat entstand. Dieses stellt das Produkt einer intramolekularen Wasserstoffabstraktion und Zyklisation dar, wobei der Angriff aus strukturellen Gründen – und in Abweichung vom Schema (4) – an einem δ -ständigen Kohlenstoff erfolgte. Die Haftstelle der neuen C(-19')–C(- ξ)-Bindung ist noch unbekannt, doch konnte die Auswahl experimentell auf die Kohlenstoffatome 2, 8 und 11 (vgl. **34**) eingeschränkt werden.



Die besprochenen Resultate sind, soweit im Text nicht auf bereits publizierte Ergebnisse hingewiesen wurde, die Früchte der Arbeit der Herren Dres. H.P. HAMLOW, J. HILL (DSIR/NATO-Stipendiat 1963/64) und J. IRIARTE (Stipendiat der Syntex S.A., Mexico). Die Ergebnisse werden in vollem Umfang an einer andern Stelle publiziert werden¹⁹. Zur Ausführung der Arbeiten standen uns Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2266, 2839) sowie der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, zur Verfügung.

¹⁷ Eine gewisse Parallele in der graduellen Lösung und Neubildung einer σ -Bindung wurde für (vermutlich) radikalische Umlagerungen bei photochemischen Isomerisierungen von α,β -ungesättigten Ketonen [H.E. ZIMMERMAN und J.W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 4036; K. SCHAFFNER, *Advances Photochem.* **4**, im Druck (Ed.: W.A. NOYES jr., G.S. HAMMOND und J.N. PITTS jr., Interscience Publishers, New York)] und α,β -Epoxyketonen [O. JEGGER, K. SCHAFFNER und H. WEHRLI, *Pure & Appl. Chem.* **9** (1964) 555] postuliert, die nicht über kinetisch freie Radikale ablaufen.

¹⁸ A. NAWOJSKI und M. KOCÓR, unveröffentlichte Versuche.

¹⁹ Siehe J. HILL, J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966), im Druck, für die Ergebnisse der Steroidaldehyd-Reihe.

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

Zur Kenntnis der oxydativen Spaltung einiger Alizyklen mit Salpetersäure*

Obwohl Salpetersäure schon seit vielen Jahren bei der Herstellung von Dicarbonsäuren als Oxydationsmittel eingesetzt wird, sind nur spärliche Informationen zugänglich, die sich mit dem Mechanismus befassen¹⁻⁵. In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, den Einfluß von Vanadiumoxid bei Spaltungsreaktionen alizyklischer Verbindungen mit Salpetersäure abzuklären.

Selektivitätserhöhung geringer. So beträgt diese beispielsweise bei Cyclohexanol 9%, während bei Adipoin durch den Katalysator eine Steigerung der Ausbeute von 0 auf 82% erreicht werden kann. Diese Selektivitätserhöhung beim Adipoin gibt Grund zur Annahme, daß die Oxydation in diesem Fall primär durch das Vanadat und nicht durch Stickoxidradikale erfolgt. Dies wird durch die eine Hydroxygruppe ermöglicht, die einen Vanadat-

Tabelle 1. Einfluß des Vanadiums bei der Oxydation verschiedener Cyclohexan-Derivate

Salpetersäure: 50 ml 62prozentig (0,67 Mol). Edukt: 0,05 Mol. Temperatur: 80°C. Molverhältnis: Edukt/Salpetersäure 1:13,4

Verbindung	Vanadium mMol/Mol HNO ₃	Ausbeute an Dicarbonsäuren (Mol-%)				Gewicht g
		C 2	C 4	C 5	C 6	
Cyclohexen	0	40,5	16,5	9,5	33,5	7,19
	2	—	16,3	20,4	63,3	6,56
Cyclohexanol	0	6,7	4,9	4,9	83,5	6,85
	2	—	2,3	5,5	92,2	7,41
Cyclohexanon	0	11,3	7,4	8,3	73,0	7,06
	2	—	4,7	11,1	84,2	7,12
Cyclohexandiol (<i>trans</i>)	0	44,9	39,3	11,1	4,7	7,20
	2	—	8,4	23,8	67,8	6,66
Adipoin	0	93,2	4,8	2,0	—	6,72
	2	—	10,0	7,6	82,4	7,08
Cyclohexandion	0	94,4	5,6	—	—	5,32
	2	7,7	9,1	67,3	15,9	6,24
Cyclohexylnitrit	0	23,0	9,1	7,9	60,0	7,02
	2	12,9	2,2	8,4	76,5	7,08
Cyclohexanonoxim	0	9,1	15,6	41,3	34,0	6,76
	2	—	12,3	12,7	75,0	7,02

Aus Tabelle 1 geht der Einfluß des Vanadiums auf die Produktenzusammensetzung bei der Spaltung verschiedener Cyclohexanderivate hervor.

Vanadiumsalz erhöht in allen Fällen die Ausbeute an Dicarbonsäuren mit einer gleichen Anzahl Kohlenstoffatome wie das Ausgangsmaterial. Die Selektivitätserhöhung liegt hierbei zwischen 10 und 80%; dabei ist natürlich bei Derivaten, wie Cyclohexanol und Cyclohexanon, die schon ohne Katalysator eine relativ hohe Ausbeute an Adipinsäure ergeben, die prozentuale Se-

ester bilden kann. Demgegenüber ist eine Vanadatesterbildung beim Cyclohexandion erst möglich, wenn eine Enolisierung stattgefunden hat. Dadurch kann das Molekül durch Stickoxide leicht neu angegriffen werden, so daß bei der Spaltung beträchtliche Mengen Glutarsäure, nämlich 67%, neben nur 16% Adipinsäure entstehen. Das instabile Cyclohexylnitrit setzt sich ohne Katalysator zu 60% zu Adipinsäure um; daneben werden 23% Oxalsäure erhalten. Vanadat erhöht die Ausbeute um 16% und hat somit im Gegensatz zu Äußerungen von FRANZ⁵ einen deutlich katalytischen Einfluß bei der Spaltung. Cyclohexanonoxim wird in etwa 40% Glutarsäure und 35% Adipinsäure gespalten. In Anwesenheit von Vanadat steigt die Ausbeute an Adipinsäure auf 75%. Der Ring wird dann vor allem neben der Oximgruppe gespalten.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 25. September 1965, in Genf.

¹ A. I. TITOV, *J. allg. Chem.* 23 (1953) 238.

² C. NENITZESCU, *Bull. Soc. Chim. Romania* 14 (1932) 53.

³ A. LINDSAY, *Conference on Oxidation Processes*, Amsterdam 1954.

⁴ H. C. GODT, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4161.

⁵ J. E. FRANZ und W. S. KNOWLES, *Chem. & Ind.* 1961, 250.

Nitrocyclohexan ist unter den Reaktionsbedingungen stabil. Ein Weiterangriff am Ring findet nicht statt. Es zeigt sich daraus, daß sekundäre Nitroverbindungen infolge ihrer Stabilität im Reaktionsgemisch bestehen bleiben und deshalb im Falle ihrer Bildung nachgewiesen werden müßten. Nitrocyclohexan wird erst bei energiereichen Bedingungen angegriffen (Abb. 1). Dabei entstehen vorerst Polynitroverbindungen und Adipinsäure als Hauptprodukte. Mit steigender Reaktionsdauer nehmen die Anteile an Bernsteinsäure bei sonst gleicher Zusammensetzung zu, was damit zusammenhängen dürfte, daß mit zunehmender Reaktionsdauer Polynitroverbindungen zu Bernsteinsäure abgebaut werden.

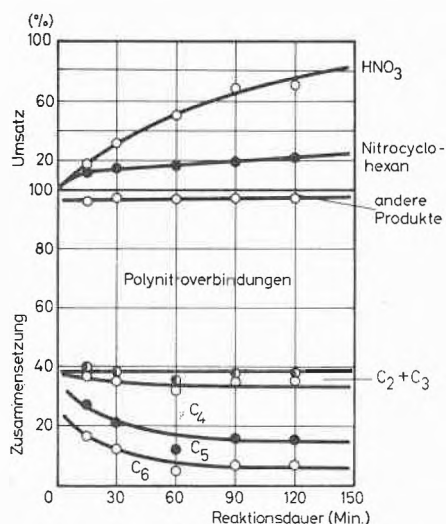


Abb. 1. Abbau von Nitrocyclohexan mit Salpetersäure. Salpetersäure 33prozentig. Temperatur 120°C. Druck 15 atü. Molverhältnis Nitrocyclohexan/Salpetersäure 1:1

Die Spaltung höhermolekularer Ringe mit Salpetersäure wurde teilweise von REPPE⁶ und BROWN⁷

untersucht. Wie aus eigenen experimentellen Befunden (Tabelle 2) hervorgeht, kann analog zu den entsprechenden Cyclohexanderivaten mit Ausnahme zweier Abkömmlinge des Cyclododecans in Anwesenheit von Vanadium ein ausgeprägter Effekt festgestellt werden.

Cyclooctanol und Cyclooctanon liefern bei der Oxydation ungefähr dieselbe Ausbeute an Korksäure, die durch Vanadium um beinahe 40% gesteigert werden kann. Bei der Spaltung von Cyclododecanol ergibt Vanadat keinen selektivierenden Einfluß. Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß die Hydroxylgruppe in das Zentrum des Moleküls gerichtet ist und darum eine Esterbildung aus sterischen Gründen unterbleibt. Beim Cyclododecandiol tritt in Anwesenheit des Katalysators ebenfalls eine deutliche Tendenz zur Bildung höhermolekularer Dicarbonsäuren ein. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Dioxystearinsäure.

Aus dem Vorangehenden geht hervor, daß Vanadium auf die Spaltung von Ringverbindungen unmittelbar neben einem einzelnen oder zwischen zwei benachbarten Substituenten beschleunigend wirkt.

Die katalytische Wirkung von Metallionen bei Oxydationsvorgängen besteht im Austauschvermögen von Elektronen. Unter diesen Voraussetzungen muß das Redoxpotential des als Katalysator eingesetzten Metalls in der Nähe desjenigen von Salpetersäure liegen. Ausgehend von dieser Überlegung, wurden die in Tabelle 3 zusammengestellten Metallionen auf ihre Wirksamkeit als Katalysatoren geprüft.

Das Potential von Vanadium liegt am nächsten bei demjenigen von Salpetersäure. Bei Zimmertemperatur ist aber das Potential von Vanadium-V-Ion noch über demjenigen der Salpetersäure, so daß eine Rückoxydation nicht stattfinden kann. Das Redoxpotential der Salpetersäure steigt aber nach VETTER⁸ mit der Konzentration des gelösten Stickoxides an, so daß nach Ein-

Tabelle 2. Einfluß von Vanadium auf die Oxydation von Cyclooctan, Cyclododecan und Ölsäureabkömmlingen

Salpetersäure: 0,65 Mol (60prozentig). Edukt: 0,05 Mol. Katalysator: 2 Mol-% Vanadium. Temperatur: 80°C

Edukt	Katalysator	Zusammensetzung der Dicarbonsäuren (Mol-%)									
		C 2	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
Cyclooctanol	ohne	20,1	1,3	6,0	12,5	24,0	36,1	—	—	—	—
	mit	2,8	1,8	2,3	5,1	12,2	75,8	—	—	—	—
Cyclooctanon	ohne	17,9	1,7	8,7	7,6	28,0	36,1	—	—	—	—
	mit	4,2	2,5	2,6	3,6	12,8	74,3	—	—	—	—
Cyclododecanol	ohne	6,3	1,5	1,3	1,2	1,3	1,4	1,2	3,1	15,7	66,8
	mit	4,7	2,4	2,0	1,5	1,7	1,5	1,2	4,0	14,1	66,9
Cyclododecanon	ohne	5,0	0,7	0,9	1,2	1,3	1,1	1,6	3,7	21,9	62,6
	mit	4,7	0,9	1,1	1,1	1,6	2,1	2,8	4,9	12,1	68,7
Cyclododecandiol (<i>trans</i>)	ohne	17,0	6,2	6,8	5,7	6,2	6,2	10,7	33,9	7,3	—
	mit	—	1,6	3,5	5,3	5,3	5,3	Spur	21,0	26,4	31,6
Dioxy-stearinsäure	ohne	18,4	10,5	3,9	2,0	19,5	26,5	23,0	—	—	—
	mit	2,6	2,2	4,1	1,5	10,5	35,5	58,5	—	—	—

⁶ W. REPPE, *Ann. Chem.* 560 (1948) 40; DBP 890 950 (1953).

⁷ G. B. BROWN, USP 2 831 024 (1958).

⁸ K. VETTER, *Z. physik. Chem.* 194 (1950) 199.

treten der Oxydationsreaktion durch die entstandenen nitrosen Gase eine Rückoxydation möglich wird.

Aus den experimentellen Befunden ergab sich nun, daß keine der in Tabelle 3 aufgeführten Metallionen eine mit dem Vanadium vergleichbare Wirkung zeigen. Alle erhöhen zwar die Ausbeute an Adipinsäure um einen geringen Betrag (2 bis 5%); im Vergleich zur Oxydation ohne Katalysator ist Vanadium hingegen 10- bis 20 mal selektiver.

Tabelle 3. Redoxpotentiale verschiedener Metalle bei 25°C

Reaktion	Potential (V)
$\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$	- 1,84
$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$	- 1,50
$\text{Se}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Se}^{\text{VI}}$	- 1,12
$\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	- 1,10
$\text{V}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{V}}$	- 1,02
$\text{VO}^{2+} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^+$	- 0,99
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_3^-$	- 0,90
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	- 0,77
$\text{V}^{3+} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+}$	- 0,34
$\text{Cu}^{1+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	- 0,17
$\text{Mo}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{V}}$	- 0,01

Wie Abb. 2 zeigt, ergeben Kobalt und Kupfer auch bei höheren Konzentrationen nur eine geringe katalytische Wirkung, während mit Vanadium schon bei geringer Konzentration ein starker Effekt auftritt.

Da, wie eingangs erwähnt, die Redoxpotentiale von Katalysator und Salpetersäure konzentrations- und temperaturabhängig sind, bleiben diese Faktoren noch abzuklären.

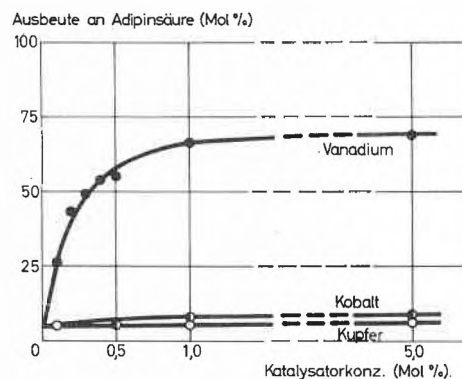


Abb. 2. Einfluß der Katalysatorkonzentration bei der Oxydation von Cyclohexandiol

Aus Abb. 3a bis c geht der Einfluß der Vanadiumkonzentration auf die Oxydation von Cyclohexandiol im Temperaturgebiet von 60 bis 100°C für Salpetersäurekonzentrationen von 30, 60 und 90% hervor.

Aufschlußreich für den Mechanismus sind die Ausbeuten an Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure. Während der Anfall an Oxal- und Bernsteinsäure mit steigender Vanadiumkonzentration konstanten Werten zustrebt,

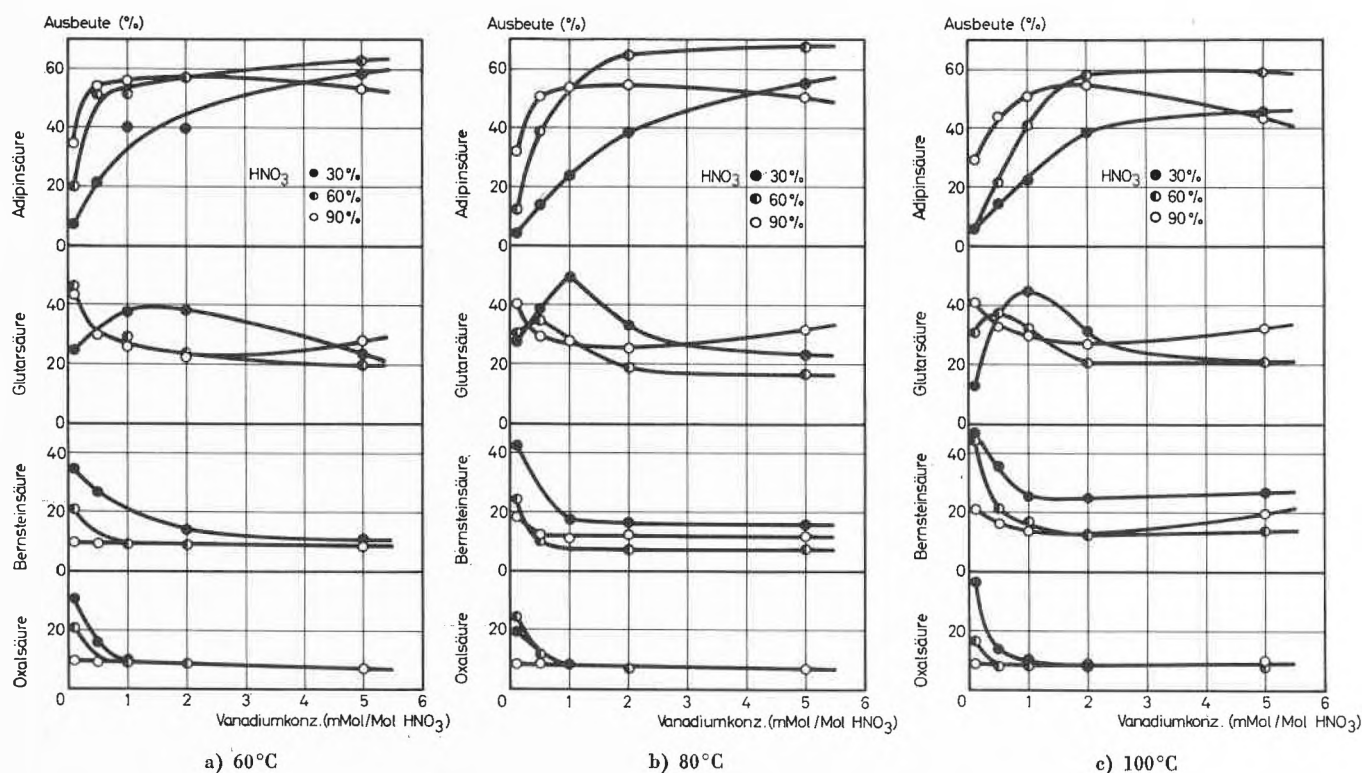


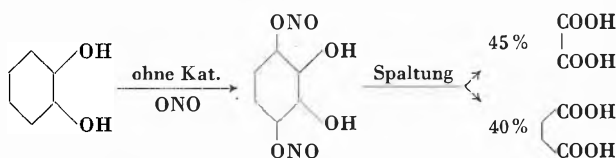
Abb. 3. Einfluß der Vanadiumkonzentration auf die Oxydation von Cyclohexandiol

durchläuft die entsprechende Kurve für Glutarsäure ein Maximum, das sich mit steigender Salpetersäurekonzentration immer mehr nach niedrigeren Katalysatorkonzentrationen hin verlagert. Entsprechend der Abnahme an niedrigeren Dicarbonsäurehomologen steigt die Ausbeute an Adipinsäure an. Die Wechselwirkung zwischen Salpetersäure und dem gelösten Vanadium kann nur dann die Spaltung begünstigen, wenn letzteres genügend schnell vom Vanadyl zum Vanadat oxydiert wird. Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Salpetersäurekonzentrationen erfolgt dies offensichtlich langsamer, so daß erst höhere Vanadiumkonzentrationen eine hohe Selektivität bewirken.

Es scheint auf den ersten Blick erstaunlich, daß gerade bei der geringsten Salpetersäurekonzentration, in welcher bei der Oxydation nur eine relativ kleine Stickstoffdioxidkonzentration vorhanden ist, der Angriff neben den Oxygruppen überwiegt. In Übereinstimmung mit dem eingangs Erwähnten darf aber angenommen werden, daß infolge des zu geringen Oxydationspotentials dieser Salpetersäure die Umsetzung des Vanadyls zum Vanadat zu langsam erfolgt. Damit kann das Diol vorgängig der Spaltung beispielsweise auch zum Dion oxydiert werden, worauf bei der nachfolgenden Spaltung als Hauptprodukt Glutarsäure entsteht. Bei sehr hoher Salpetersäurekonzentration ist es wahrscheinlich, daß trotz schneller Rückoxydation des Vanadylions infolge erhöhter Stickstoffdioxidkonzentration ein radikalischer Angriff neben der Oxygruppe erfolgt.

Abschließend soll, ausgehend von den experimentellen Befunden, noch auf den Mechanismus des oxydativen Abbaues von Diolen mit Salpetersäure eingegangen werden.

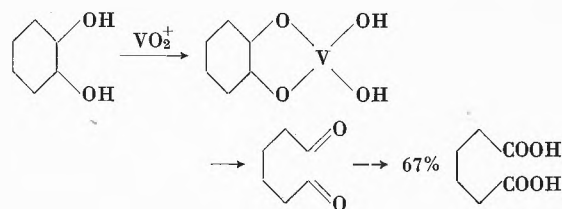
Beim oxydativen Abbau von Cyclohexandiol mit Salpetersäure finden zwei sich konkurrenzierende Reaktionen statt. Die eine, die zu niedermolekularen Dicarbonsäuren führt, kann als radikalischer Angriff von Stickoxid auf den Ring betrachtet werden, wobei als Hauptprodukte Oxal- und Bernsteinsäure anfallen:



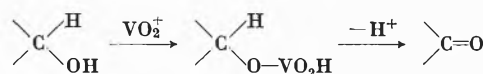
Da praktisch keine sekundären Nitroverbindungen entstehen, darf angenommen werden, daß das Stickoxid primär als Nitrit in das Molekül eintritt.

Bei der zweiten Reaktion, der katalytischen Spaltung, die zur Adipinsäure führt, erfolgt die Öffnung des Cyclohexanringes, wie in Übereinstimmung zu Untersuchungen von WATERS *et al.*⁹ angenommen werden darf, durch das Vanadatkation:

⁹ J.S. LITTLER, A.I. MALLET und W.A. WATERS, *J. Chem. Soc.* 1960, 2761. J.R. JONES, W.A. WATERS und J.S. LITTLER, *J. Chem. Soc.* 1961, 630.

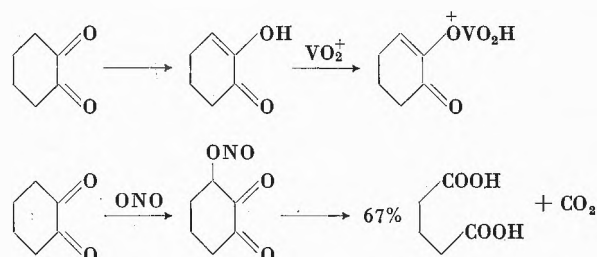


Weiter scheint auch plausibel, daß im salpetersauren Milieu unter dem Einfluß von Vanadat vorgängig der Spaltung des Moleküls eine Oxydation der alkoholischen Gruppe zur Ketogruppe erfolgen kann, wobei als Zwischenstufe ein hydroxylhaltiges Radikal auftritt¹⁰:



Im Falle des Cyclohexandiols wird vorerst Adipoin gebildet, das sich mit einer Selektivität von 82% zu Adipinsäure spalten läßt. Wird die restliche Hydroxygruppe des Adipoins vor der Spaltung zur Ketogruppe oxydiert, so fällt als Hauptprodukt Glutarsäure an.

Beim Diketon ist eine Chelatringbildung mit dem Vanadat nur möglich, wenn die Verbindung in der Dienolform vorliegt. Diese entsteht offenbar stufenweise. Gleichzeitig oder vor der Bildung der Dienolform findet aber auch ein radikalischer Angriff durch Stickoxide statt, wobei die Verbindung anschließend in Glutarsäure und Kohlendioxid zerfällt:



Während somit die Oxydation von Adipoin ohne Katalysator über das Cyclohexandion zur Bildung von Oxalsäure führt, wird mit Vanadium der Ring zwischen der Keto- und der Hydroxygruppe gespalten und vornehmlich Adipinsäure gebildet.

Aus den obigen Ausführungen folgt deutlich, daß Vanadium vor allem beschleunigend auf die Spaltung des Moleküls wirkt. Dadurch wird ein unerwünschter Angriff der Stickoxidradikale durch schnellere Bildung der stabilen Carboxyverbindung weitgehend vermieden. Demgegenüber hat Vanadat keinen steuernden Einfluß auf Art und Ort der Primärreaktion der Stickoxidradikale mit den Edukten.

G. GUT, R.V. FALKENSTEIN und A. GUYER

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

¹⁰ J.S. LITTLER und W.A. WATERS, *J. Chem. Soc.* 1959, 4046.

Zur quantitativen Analyse von Amingemischen mittels Dünnschichtchromatographie*

Die Dünnschichtchromatographie hat in den letzten Jahren, besonders seit ihrer Standardisierung nach STAHL¹, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Im Gegensatz zu den Aminosäuren ist über die dünnschichtchromatographische Trennung und quantitative Bestimmung der übrigen Aminoverbindungen sehr wenig bekannt.

Die in der Literatur² bisher untersuchten Amine wurden meist auf Kieselgel-G-Schichten getrennt. Die R_f -Werte liegen dabei fast alle unter 0,5. Wir haben daher nach einem neuen Fließmittel gesucht, das die verschiedenen Amine möglichst auf der ganzen zur Verfügung stehenden Laufstrecke von 10 cm verteilt. In einem Dreikomponentengemisch Chloroform/Methanol/17prozentiges Ammoniakwasser im Volumenverhältnis von 2:2:1 wurde ein Laufmittel gefunden, das sich für die Analyse von substituierten Äthanolaminen, Äthylendiaminen sowie Piperazinverbindungen hervorragend eignet.

Zum Nachweis der Flecken von Aminoverbindungen wird allgemein Ninhydrin empfohlen. Dies hat aber im vorliegenden Fall den großen Nachteil, daß die entstehenden rosafarbenen Flecken nach wenigen Minuten verblassen. Zudem reagiert Ninhydrin mit sekundären Aminen viel schwächer, mit tertiären überhaupt nicht.

Es wurde deshalb nach einem geeigneteren Nachweisreagens gesucht. Kaliumpermanganat erwies sich schließlich als bestes Anfärbereagens, wenn die violette Färbung durch Beifügen von Kaliumpersulfat stabilisiert wurde. Durch Zusatz dieses Oxydationsmittels bleibt die Farbe länger als 1 Stunde erhalten.

Die Platten wurden wie üblich mit Kieselgel G beschichtet. Die 250 μ m dicke Schicht wurde über Nacht bei Zimmertemperatur trocknen gelassen und anschließend bei 105 °C im Trockenschrank während 30 min aktiviert. Die entwickelten Platten wurden jeweils mit 7 ml einer wässrigen Lösung von 0,5% Kaliumpermanganat und 0,5% Kaliumpersulfat besprüht und die gelben Substanzflecken nach 30 min mit einem spitzen Bleistift umrandet.

Die Amine wurden in Form ihrer Hydrochloride aufgetragen. Der Grund hiezu ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Hier wurde ein Gemisch von 10 Aminen analysiert, nämlich Triäthylentetramin (TETA), Diäthylentriamin (DETA), Äthylendiamin (EDA), Piperazin (PIP),

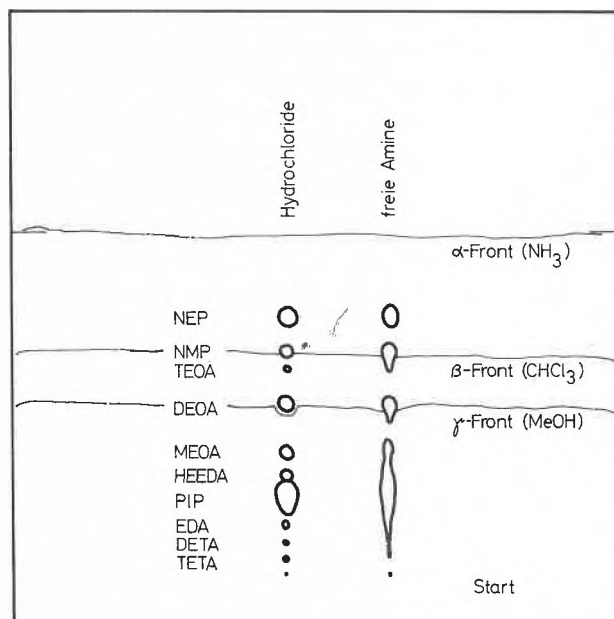


Abb. 1. Vergleichschromatogramm Aminhydrochloride – freie Amine

N-(β -hydroxyäthyl)-äthylendiamin (HEEDA), Monoäthanolamin (MEOA), Diäthanolamin (DEOA), Triäthanolamin (TEOA), N-Methyl-piperazin (NMP) und N-Äthyl-piperazin (NEP). Die freien Amine bilden hier zwar schmalere Zonen, zeigen aber eine starke Tendenz zu einem «tailing» und werden schlecht aufgetrennt. Die Hydrochloride dagegen bilden runde Flecken aus, die für eine Auswertung besser geeignet sind. Sehr gut erkennt man die Laufmittelfront. Dabei bilden sich bei unserem Dreikomponentengemisch durch Entmischen auf der Platte sogar drei Fronten aus: die sogenannte α -Front, die vom Ammoniak herrührt, die kaum sichtbare β -Front (von Chloroform) sowie eine γ -Front von Methanol.

Es gelang ferner, durch Besprühen mit Bromkresolpurpur die Chlorionen als Fleck unmittelbar unterhalb der γ -Front nachzuweisen.

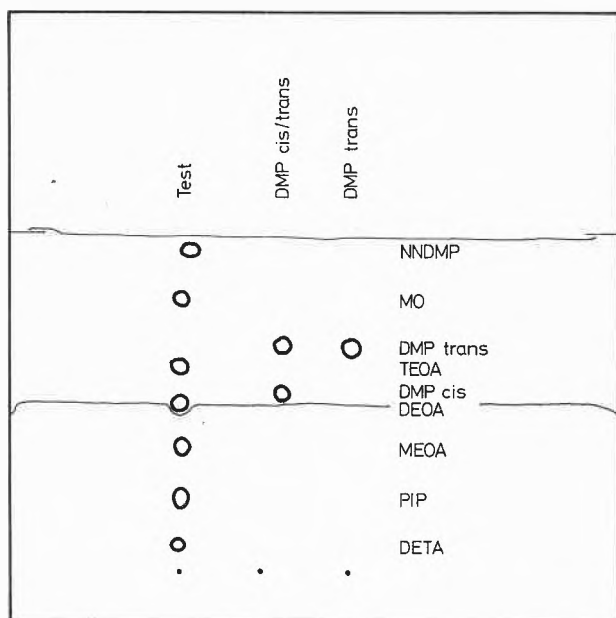
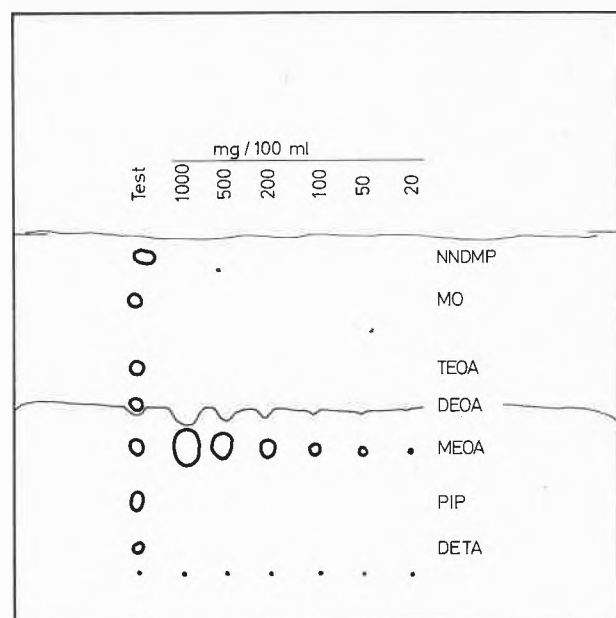
Die Hydrochloride wurden jeweils so hergestellt, daß 1 g Substanz oder Substanzgemisch mit 50 ml 2*n*-Salzsäure am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und darauf als 1prozentige Lösung in 70prozentigen Feinsprit aufgenommen wurden.

Wie leistungsfähig die nunmehr gefundene Methode ist, zeigt sich auch in der Auftrennung von *cis-trans*-Isomeren. In Abb. 2 ist die Auftrennung von *cis*- und *trans*-2,5-Dimethylpiperazin dargestellt, links das Gemisch, rechts die *trans*-Form allein. Zur Kontrolle der R_f -Werte wurde ein Testgemisch aufgetragen, in welchem allerdings die beiden Isomeren nicht enthalten sind.

* Gekürzte Fassung des Vortrages an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 25. September 1965, in Genf.

¹ E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie* (1962).

² K. TEICHERT, E. MUTSCHLER und H. ROCHELMMEYER, *Dtsch. Apotheker-Ztg.* 100 (1960) 283.

Abb. 2. Trennung von 2,5-Dimethylpiperazin (DMP) *cis/trans*Abb. 3. Fleckengröße = f (Substanzmenge), je 4 μ l aufgetragen.
Beispiel: MEOA

Es besteht nun bekanntlich ein Zusammenhang zwischen Fleckengröße und aufgetragener Substanzmenge. Abb. 3 zeigt am Beispiel des Monoäthanolamins, wie immer 4 μ l einer Verdünnungsreihe aufgetragen worden sind, nämlich in Konzentrationen von 1000, 500, 200, 100, 50 und 20 mg Amin in 100 ml 70prozentigem Feinsprit. Dies entspricht folglich Mengen von 40 bis 0,8 γ Substanz auf der Platte.

Für den R_f -Wert spielt es offensichtlich innerhalb dieses Konzentrationsbereiches keine Rolle, ob Monoäthanolamin zusammen mit anderen Substanzen, wie im Testgemisch, oder aber allein chromatographiert wird. Ebenso ergeben die unterschiedlichen Substanzmengen keine wesentliche R_f -Wert-Verschiebung, wenn jeweils die Lage der Mittelpunkte der Flecken verglichen wird.

Mit Hilfe solcher Verdünnungsreihen können nun Eichkurven aufgenommen werden, die jeder Fleckengröße eine bestimmte Substanzmenge zuordnen. Von den bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen erwies sich das Ausmessen der Fleckenfläche auf der Platte und die Ermittlung der entspre-

chenden Substanzmengen über eine Eichkurve als am besten geeignet. Aus Abb. 4 geht sehr schön hervor, daß die Wurzel aus der Fleckenfläche dem Logarithmus der Substanzmenge proportional ist. So wie im untersuchten Mengenbereich gezeigt werden konnte, daß keine Wirkung auf den R_f -Wert resultiert, ob nun die Substanz allein oder zusammen mit anderen chromatographiert wird, ergibt sich auch für die Fleckengröße das gleiche.

Die Auswertung eines Gemisches von Morpholin (MO), Triäthanolamin (TEOA), Piperazin (PIP), Äthylendiamin (EDA) und Diäthylentriamin (DETA) in wässriger Lösung ist in Tabelle 1 dargestellt. Aus den drei Einzelmessungen wurde das arithmetische Mittel genommen und mit den Quadratwurzeln der Fleckenfläche in die Eichkurve eingegangen. Die abgelesene Menge gibt sofort die prozentuale Verteilung der Komponenten an. Verglichen mit der Einwaage zeigt sich hier eine recht gute Übereinstimmung, wobei der Fehler im Maximum $\pm 2,5\%$ beträgt.

In Tabelle 2 sind die Verbindungen aufgeführt, die von uns bisher mit der erwähnten Arbeitstechnik qualitativ und quantitativ bestimmt worden sind. Aus der Reihen-

Tabelle 1. Analyse eines Testgemisches

Substanz	F (mm ²)			$\bar{F}$ (mm ²)	$\sqrt{\bar{F}}$ (mm)	Menge (mg/g)	(Gew. %)	Einwaage (Gew. %)	Fehler (%)
MO	37	36	33	35,33	5,94	188	18,8	18,5	+ 0,3
TEOA	49	56	53	52,67	7,26	220	22,0	19,9	+ 2,1
PIP	45	47	48	46,67	6,84	191	19,1	21,2	- 2,1
EDA	22	24	29	25,00	5,00	105	10,5	13,0	- 2,5
DETA	23	22	23	22,67	4,76	59	5,9	5,2	+ 0,7
						76,3		77,8	
						Rest = Wasser			

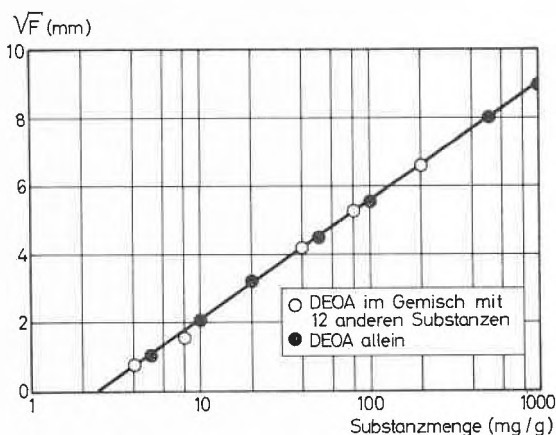
folge der Substanzen lassen sich dabei gewisse Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Tabelle 2. Tabelle der R_f -Werte

Totale Laufstrecke 10 cm, entsprechend einem R_f -Wert von 1,00

Substanz	Abkürzung	R_f -Wert
1. Triäthylentetramin	TETA	0,05
2. Diäthylentriamin	DETA	0,10
3. Äthylendiamin	EDA	0,17
4. Piperazin	PIP	0,21
5. N-Methyl-äthylendiamin	NMEDA	0,21
6. N-Aminoäthyl-piperazin	AEP	0,23
7. N-(β -hydroxyäthyl)-äthylendiamin	HEEDA	0,28
8. N-Methyl-monoäthanolamin	NMMEA	0,29
9. Monoäthanolamin	MEA	0,34
10. 2-Methyl-piperazin	MP	0,43
11. Diäthanolamin	DEOA	0,47
12. N-Methyl-(β -hydroxyäthyl)-äthylendiamin	NMHEEDA	0,50
13. N-Hydroxyäthyl-piperazin	HEP	0,52
14. 2-(2-Aminoäthoxy)-äthanol	AEEO	0,54
15. 2,5-Dimethyl-piperazin (<i>cis</i>)	DMP <i>cis</i>	0,54
16. N,N'-Bisaminoäthyl-piperazin	BAEP	0,58
17. Triäthanolamin	TEOA	0,59
18. N-Methyl-piperazin	NMP	0,62
19. Äthylenglykol	EG	0,63
20. N-Methyl-diäthanolamin	NMDEOA	0,65
21. Triäthylendiamin	TEDA	0,68
22. N,N'-Bishydroxyäthyl-piperazin	BHEP	0,70
23. Diäthylenglykol	DEG	0,70
24. 2,5-Dimethyl-piperazin (<i>trans</i>)	DMP <i>trans</i>	0,71
25. N-Äthyl-piperazin	NEP	0,75
26. Hexamethylentetramin	HEXA	0,78
27. Morpholin	MO	0,81
28. N,N'-Dimethyl-piperazin	NNDMP	0,92
29. N,N'-Diäthyl-piperazin	NNDEP	0,96

Die Werte gelten für das Laufmittel Chloroform/Methanol/17% NH_3 (Vol. 2:2:1) auf Kieselgel-G-Schichten (Mittelwerte aus 35 Messungen).

Abb. 4. Fleckengröße = f (Substanzmenge), pro $4 \mu\text{l}$

Die R_f -Werte von primären Aminen liegen tiefer als diejenigen von sekundären. Reine tertiäre Amine weisen die höchsten R_f -Werte auf (NNDEP, NNDMP, HEXA, TEDA). Ein Auftreten von Hydroxylgruppen bringt ebenfalls eine Erhöhung mit sich, wie das Beispiel MEOA-DEOA-TEOA zeigt. Äthergruppen, wie im Beispiel von DEG und MO, vergrößern den R_f -Wert ebenfalls.

Es kann somit gesagt werden, daß mit dem erwähnten Laufmittel und der Anfärbemethode ein Weg gefunden wurde, um Aminoverbindungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die Liste der identifizierbaren Substanzen läßt sich zweifellos beinahe beliebig erweitern.

R. GNEHM, H. U. REICH und P. GUYER

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Beiträge zur Chemie des Chinoxalins: Chinoxalone und Tetrahydrochinoxaline*

Zum Zwecke systematischer pharmakologischer Prüfung und zum Vergleich mit konstitutionell ähnlichen Naturstoffen haben wir in den letzten Jahren eine Reihe von Chinoxalin-Derivaten synthetisiert. Eine erste Veröffentlichung über in 1-Stellung basisch substituierte Chinoxalone-(2) liegt vor¹.

Es zeigte sich bei weiteren Arbeiten,

- daß die Reaktion von *o*-Phenylendiaminen mit Brenztraubensäuren durchaus nicht in allen Fällen nach

dem bekannten Schema zu Chinoxalonen-(2) bzw. 2-Hydroxy-chinoxalinen führt, sondern daß bei Verwendung subst. *o*-Phenylendiamine einerseits, subst. Brenztraubensäuren andererseits auch andere Reaktionswege möglich sind,

- und daß, ebenfalls substitutionsabhängig, das Gleichgewicht der beiden Grenzformen Chinoxalon-(2), also der reinen Säureamidform, und 2-Hydroxy-chinoxalin, verschiedene Lagen hat.

Die von GAULT und WEIK² angenommene Bildung von 3-Benzal-Tetrahydrochinoxalin-2-onen aus der Enolform

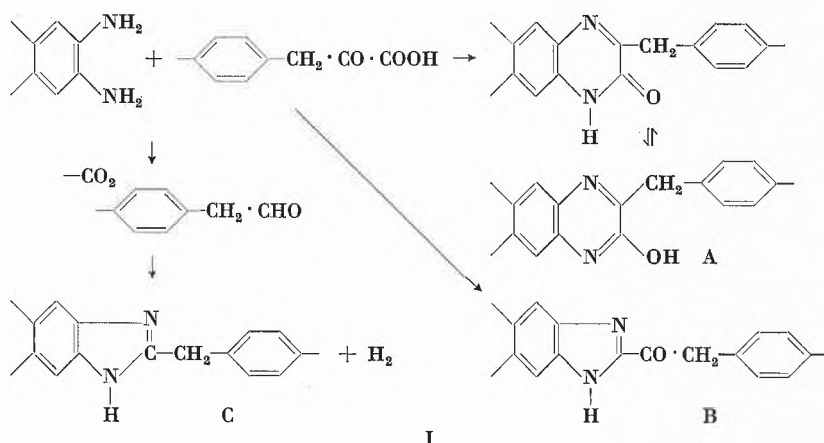
* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf am 25. September 1965.

¹ M. PAILER, G. PRUCKMAYER, H. ZELLNER und G. ZELLNER, *Mh. Chem.* 93 (1962) 1005.

² *Bull. Soc. Chim. France* 31 (1922) 993.

der Phenylbrenztraubensäuren konnten wir nicht bestätigen. Es dürfte bei den Chinoxalonen verschiedenen Schmelzpunktes um Kristallpolymorphismus handeln, der bei diesen Verbindungen sehr häufig ist. Es werden bei subst. Chinoxalonen oft mehrere Umwandlungspunkte beobachtet, an denen bei raschem Erhitzen Verflüssigung eintritt.

Wir konnten dagegen zeigen, daß die Reaktion von *o*-Phenylendiaminen mit Substituenten in 4- und 5-Stellung, die einen positiven Mesomerieeffekt besitzen, nicht so einheitlich verläuft wie beim *o*-Phenylendiamin selbst. Es entstehen vielmehr auch Verbindungen, die wir als 2-Acylbenzimidazole erweisen konnten:



Außerordentlich stark unterstützt wird die Bildung der α -Ketobenzimidazole des Typus IB, wenn zur Reaktion Diphenylbrenztraubensäuren oder auch Brenztraubensäuren mit stark mesomerisierenden Substituenten in *p*-Stellung benutzt werden. Zum Teil dürfte diese Reaktionsweise auch durch sterische Hinderungseffekte bedingt sein, welche die Reaktivität der α -Ketogruppe mindern.

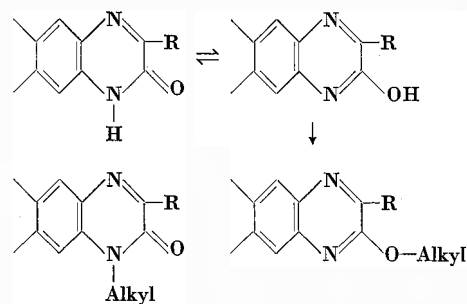
Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische wird immer dann erschwert, wenn durch katalytische Einflüsse, zu stürmische Reaktionsbedingungen oder unreine α -Ketosäuren daneben auch noch der an dritter Stelle gezeigte Reaktionsweg eintritt (IC).

Die Konstitution der gebildeten α -Ketobenzimidazole des Typs IB konnte durch Darstellung von Keto-Derivaten, durch Dehydrierung der entsprechenden α -Hydroxy- β -Phenyläthylbenzimidazole und durch spektrophischen Vergleich mit Modellsubstanzen bewiesen werden.

Es wird darüber gesondert berichtet werden.

Die Alkylierung von Chinoxalonen-(2) kann infolge des vorliegenden Enolgleichgewichts in zwei Richtungen erwartet werden (siehe Formel oben rechts).

DERKOSCH³ konnte in Zusammenarbeit mit uns beweisen, daß die Banden bei 3375 und 1565 cm^{-1} im Infrarotspektrum der $-\text{NH}$ -Gruppe zuzuschreiben sind; sie ver-



schwinden bei Deuterierung. Die Carbonyl-NH-Bande liegt bei 1660 cm^{-1} .

Die UV-Spektren der in 1-Stellung alkylierten und auch aminoalkylierten Chinoxalone sind außerordentlich ähnlich; auch wenn Substituenten in 3-Stellung des Heteroringes oder im Benzolkern vorhanden sind, bleibt die Ähnlichkeit zwischen der in N1 unsubstituierten Stammverbindung und der N-alkylierten Verbindung erhalten.

Die UV-Spektren der O-Enoläther dagegen sind dem Stammkörper völlig unähnlich.

Es waren uns damit zwei Kriterien für die Bestimmung der Alkylierungsstellung bei Chinoxalonen gegeben:

Einerseits konnte aus dem gleichbleibenden UV-Spektrum und der Ähnlichkeit der IR-Bande bei Alkylierung auf eine Substitution am N1 geschlossen werden.

Andererseits war es uns in vielen Fällen auch möglich, vom entsprechend am N-substituierten *o*-Phenylendiamin auszugehen und durch Ringschluß mit Brenztraubensäuren die mit der N-Alkylierung identischen Verbindungen zu erhalten.

Die UV-Spektren der Enoläther sind sich ihrerseits sehr ähnlich. Sie konnten als Kriterium für das Vorliegen dieser Verbindungstypen benutzt werden.

Da wir eine größere Reihe verschiedener Chinoxalone unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit Dialkylaminoalkylhalogeniden, Alkylhalogeniden und Aralkylhalogeniden umgesetzt haben, erlauben die isolierten Verbindungen einen gewissen Rückschluß auf das vorliegende Gleichgewicht im Resonanzsystem der verschiedenen substituierten Chinoxalone:

Im Stammbenzolkern in 6- oder 7-Stellung vorhandene mesomerisierende Substituenten, wie Methoxyl- oder Hydroxylgruppen, bewirken eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Enolform. Zwei derartige Substituenten verstärken die Wirkung. So werden bei der Alkylierung des 3-*p*-Methoxybenzyl-Chinoxalons etwa 80% N-Alkylierungsprodukt und 20% O-Alkylierungsprodukt erhalten, während die Alkylierung des entsprechenden 6,7-Dimethoxy-Chinoxalons-(2) ein Verhältnis von N : O alkylierten Produkten von 5 : 4 er-

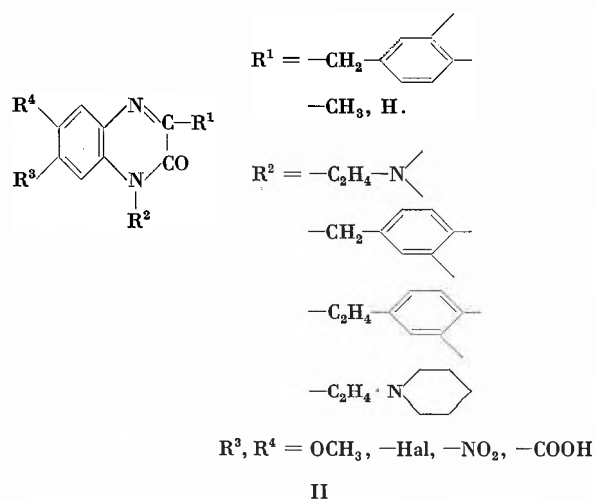
³ J. DERKOSCH, *Mh. Chem.* 92 (1961) 1107.

gab. Die Schmelzpunkte der O-Enoläther liegen immer niedriger als jene der N-Alkylierungsprodukte. Sie zeigen ausgeprägten Kristallpolymorphismus.

Im Benzolkern mehrfach substituierte Chinoxalone zeigen eine lebhaftes Fluoreszenz in Lösung, die bei N1 oder O-Alkylierung verschwindet.

Auch diese Erscheinung kann als Zeichen des Vorliegens der enolisierten Form gewertet werden.

Während COOK und PERRY⁴ mitteilten, daß ihnen die N-1-Benzilylierung im 3-Methylchinoxalon nicht gelang, führte unsere Methode der Alkylierung mit Benzylchlorid, aber auch mit Phenyläthylchlorid in siedendem Toluol mit gegläuhter Pottasche als Säureakzeptor zu den gewünschten Alkylierungsprodukten.



Für den bereits eingangs erwähnten Zweck der pharmakologischen Prüfung haben wir systematisch zuerst, ausgehend vom 3-p-Methoxybenzylchinoxalon-2 als Stammsubstanz, am Stickstoff 1 variiert (II). Es wurden sowohl basische Reste, wie Diäthylaminoäthyl, Piperidinoäthyl und Morpholinoäthyl, als auch gemischt aliphatisch-aromatische Reste, wie Benzyl mit Substituenten in 2-, 3- und 4-Stellung und Phenyläthyl, ebenfalls in 2, 3 und 4 substituiert, in das Molekül eingeführt. Eine weitere Variation betraf die Benzylgruppe in der 3-Stellung, die ebenfalls mit Substituenten in *o*-, *m*- und *p*-Stellung versehen wurde. Die genannten 1, 3-Dialkylchinoxalone wurden nun auch noch durch Einführung von 1 oder 2 Methoxygruppen, Halogen, Nitro- und auch Carboxyl in den Stammbenzolkern in 6- und 7-Stellung variiert.

Ausgehend vom Chinoxalon-2 selbst und besonders vom 6,7-Dimethoxychinoxalon-2 wurden ähnliche Varianten mit Methyl, Diäthylaminoäthyl, Piperidinoäthyl und Phenyläthylsubstitution am Stickstoff 1 dargestellt.

Im Falle der 6,7-Dimethoxychinoxalone erwies es sich meist als zweckmäßiger, die in 1-Stellung alkylierten Verbindungen, ausgehend aus den entsprechend an einem

Stickstoff substituierten 4,5-Dimethoxy-*o*-phenylendiaminen, zu gewinnen.

Die von C. M. ATKINSON u. a.⁵ angegebene Verwendung des Glyoxylsäurebutylesters, den wir nach einer eigenen Methode in sehr guter Ausbeute durch Bleitetraacetatspaltung des Weinsäureesters gewannen, erwies sich auch hier als zweckmäßig. Die Verwendung der freien Glyoxylsäure führt meist zu den Benzimidazol-2-Carbonsäuren im Gemisch mit Benzimidazol-2-Aldehyden und Chinoxalonen.

Brenztraubensäure gibt in den meisten Fällen in glatter Reaktion 3-Methylchinoxalone; auch bei Umsetzung mit 4,5-Dimethoxy-*o*-phenylendiamin entsteht das Chinoxalon als Hauptprodukt. Aber auch hier gilt der bereits geschilderte Substituenteneinfluß.

Die dargestellten O-Alkylverbindungen des 2-Hydroxychinoxalins wurden durch langdauerndes Kochen des Chinoxalons in einem inerten Lösungsmittel mit einem Alkylhalogenid unter Pottaschezusatz oder durch Kochen in alkoholischer Alkoholatlösung dargestellt. Die Abtrennung von den 1-Alkylierungsprodukten gelingt am besten durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren unter Lösungsmittelwechsel, z. B. zwischen *i*-Propanol, Dioxan und Petroläther.

Die Verbindungen sind ebenso wie die meisten in 1-Stellung substituierten Chinoxalone im HV sublimierbar oder destillierbar. Im Falle des 1-Diäthylaminoäthyl-Chinoxalons mußte die Trennung vom 2-Diäthylaminoäthyl-hydroxy-chinoxalinäther destillativ erfolgen. Schön kristallisierte Quaternisate erwiesen den Erfolg der Trennung. Die Trennung gelang auch bei den 6,7-substituierten basisch substituierten Keto- bzw. Enol-Derivaten.

Die als Ausgangsmaterialien benötigten N-benzylierten *o*-Phenylendiamine wurden wie üblich aus den Chlornitrobenzolen mit Benzylaminen und darauffolgender katalytischer Reduktion gewonnen.

In einer zusammenfassenden Veröffentlichung werden wir die Daten aller dieser Verbindungen tabellarisch angeben (soll in *Helv. Chim. Acta* erscheinen).

Die Reduktion der 2-Chinoxalone mit Lithiumaluminiumhydrid führte in allen beobachteten Fällen gleichzeitig zur Hydrierung der Doppelbindungen im Heteroring unter Bildung von Tetrahydrochinoxalinen. In einigen Fällen führten wir den Konstitutionsbeweis dadurch, daß wir aus den entsprechend substituierten Chinoxalinen ausgingen und diese katalytisch zu den identischen Tetrahydroverbindungen hydrierten. Identische Tetrahydrochinoxaline wurden auf diese Weise mit Methoxygruppen in 6- und 7-Stellung, Methyl- und subst. Benzylgruppen in 3 gewonnen.

In 1-Stellung substituierte Chinoxalone reduzierten wir in Dioxan. Stürmischer Verlauf vermindert die Phenylalkylrestabspaltung. In die in 1-Stellung substituierten Tetrahydrochinoxaline – Substituenten waren

⁴ J. Chem. Soc. 1943, 394.

⁵ J. Chem. Soc. 1956, 26.

Methyl-, Diäthylaminoäthyl-, Piperidinoäthyl- sowie Phenyläthylreste – konnten am Stickstoff 4 weitere Substituenten eingeführt werden. Dagegen gelang die stufenweise Alkylierung der unsubstituierten Tetrahydrochinoxaline nicht, da immer sofort 1,4-Dialkylprodukte anfielen.

Konstitutionsbeweise konnten durch Überführung der N-1-Monoalkylierungsprodukte aus Reduktion in die entsprechenden symmetrischen 1 bis 4 Dialkylprodukte geliefert werden. Die Mono- bzw. Di-Benzolsulfosäurederivate der Tetrahydrochinoxaline ließen sich, wie bereits bekannt, leicht darstellen. Die Wiederabspaltung des Benzolsulfosäure-Restes nach Phenyläthylung des 6,7-Dimethoxytetrahydrochinoxalins gelang uns aber nicht. Alle Tetrahydrochinoxaline erwiesen sich als sehr luftempfindliche Basen, die nach üblichen Methoden leicht in relativ hochschmelzende quartäre Ammoniumverbindungen übergeführt werden können.

Die Umsetzung der Tetrahydrochinoxaline mit Isocyanaten führt in glatter Reaktion zu meist schön kristallisierten 1,4-bis-Carbaminaten, die sich auch gut zur Charakterisierung eignen.

Auch die an einem Stickstoff alkylierten Tetrahydrochinoxaline reagieren mit Butyl- oder Phenylisocyanat zu Carbaminaten.

Einige der Chinoxalinderivate ergaben bei pharmakologischer Prüfung vier hauptsächliche Wirkungsqualitäten⁶:

1. Papaverinähnliche, spasmolytische Wirkung bei nahezu völligem Fehlen einer atropinähnlichen oder Antihistaminwirksamkeit.
2. Antiserotoninwirkung, sowohl im Versuch am isolierten Uterus als auch hinsichtlich der zentralen Serotoninkonzentration.
3. Analgetische Wirkung, getestet im Heizplatten- und Kneifversuch an Mäusen, am elektrisch gereizten Schneidezahn der Ratte und am sogenannten «Phenylbenzochinonschmerz» bei Mäusen.
4. Krampfschwellenerhöhende Wirkung gegen Schocks.

Es ließ sich zeigen, daß vielleicht ein gewisser Zusammenhang der Wirkung der geprüften Verbindungen mit der Protonisierbarkeit der Stickstoffe im Molekül besteht.

H. ZELLNER und G. ZELLNER

Wissenschaftliches Forschungslaboratorium
der Donau-Pharmazie GmbH, Linz/Donau

⁶ Vgl. O. HORNYKIEWICZ, G. HITZENBERGER und H. ZELLNER, *Wien. klin. Wschr.* 75 (1963) 189.

Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares*

Die freie Gibbssche Energie der Hydratation des Ionenpaares kann wie die molare Verdampfungsenergie eines Nichtelektrolyten aus dem Dampfdruck bestimmt werden^{1, **}:

$$\Delta G_h^{\text{HCl}} = RT \ln p_{\text{HCl}}/760 - RT \ln a[\text{HCl}]. \quad (1)$$

p_{HCl} ist der Partialdruck der Salzsäure und $a[\text{HCl}]$ der Molenbruch des Ionenpaares in Lösung. Dieser wurde aus der analytischen Konzentration c (in Mol pro 1000 g Wasser) und dem Dissoziationsgrad α nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$a[\text{HCl}] = (1 - \alpha) c / (55,5 + c). \quad (2)$$

Abb. 1 stellt die Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares dar, wie es auf Grund dieser Gleichungen aus den

HCl-Partialdrucken von FRITZ und FUGET² berechnet wurde.

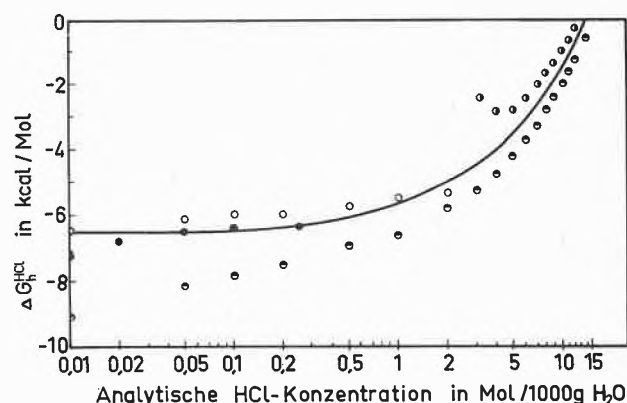


Abb. 1. Freie Gibbssche Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares berechnet aus den Gleichungen (1) und (2) und folgenden Werten für α :

- ohne Berücksichtigung der Dissoziation, also $\alpha = 0$
- α aus Leitfähigkeitsmessungen (BRAY und HUNT)
- α aus Gefrierpunktniedrigungen (JONES und PEARCE)
- ◻ α spektrophotometrisch bestimmt (HÖGFELDT)
- «beste» Werte von $\Delta G_h^{\text{HCl}}(c)$

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 25. September 1965.

** Die Symbole wurden gegenüber früheren Arbeiten denjenigen von LEWIS und RANDALL (*Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1961) insofern angenähert, als zur Charakterisierung der Reaktionswärme gegenüber dem Wärmehalt das Symbol Δ übernommen wurde.

¹ H. ULICH, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Steinkopff, Leipzig 1948, S. 118.

² J. J. FRITZ und C. R. FUGET, *Ind. Eng. Chem. Data Series 1* (1956) 10.

Aus dem Kurvenverlauf fällt auf, daß die Hydrationsenergie nicht konstant ist. Von idealer Verdünnung bis gegen 13 kcal/Mol steigt sie um 6,5 kcal/Mol.

Der relative Aktivitätskoeffizient *** des Ionenpaares kann aus der Differenz der freien Hydrationsenergie in ideal verdünnter Lösung von derjenigen bei der Konzentration c berechnet werden:

$$\ln f_s^{\text{HCl}} = \frac{1}{RT} [\Delta G_h^{\text{HCl}}(c) - \Delta G_h^{\text{HCl}}(0)]. \quad (3)$$

Nach dieser Gleichung wurde der Aktivitätskoeffizient in Abb. 2 berechnet. Wegen der starken Konzentrationsabhängigkeit von ΔG_h^{HCl} wächst er enorm rasch und erreicht bei 8 Mol/kg H_2O den millionenfachen Wert ver-

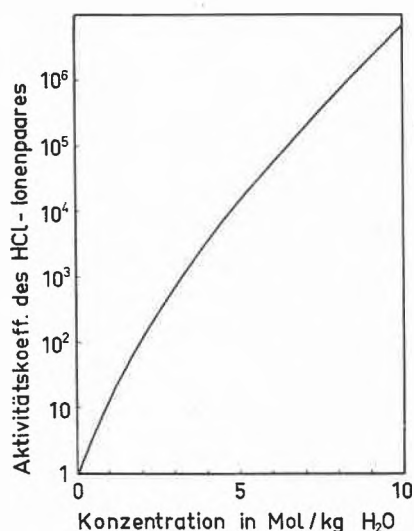


Abb. 2. Aktivitätskoeffizient des HCl-Ionenpaares bezogen auf ideal verdünnte Lösung, berechnet nach Gl. (3) aus der freien Hydrationsenergie (Abb. 1)

dünnter Lösungen. Bedenkt man, daß dieser Aktivitätskoeffizient in das Massenwirkungsgesetz (bzw. Aktivitätenprodukt)

$$K_a = \frac{[\text{H}_h^+][\text{Cl}_h^-]}{[\text{HCl}_h][\text{S}]^{4n}} \frac{f_s^{\text{H}} \cdot f_s^{\text{Cl}}}{f_s^{\text{HCl}}} \quad (4)$$

eingehen muß, so versteht man, welche enorme theoretische Bedeutung diesem Befund zukommt, da ja der Aktivitätskoeffizient des Ionenpaares bisher immer diskussionslos gleich 1 gesetzt worden war. Das Massenwirkungsgesetz ist erst in der Lage, das Verhalten der Ionenaktivitäten zu erklären, wenn nicht nur die Konzentrationsabhängigkeit der Solvationsenergien der freien Ionen, sondern auch diejenige des Ionenpaares berücksichtigt wird³.

Die Bedeutung ist in der Tat so groß, daß eine eingehende Überprüfung der Rechnung und der Daten un-

erlässlich ist. Gegen die Gl. (1) ist wohl nicht viel einzuwenden, sie geht aus der Grundgleichung

$$\Delta G = RT \ln c_1/c_2 \quad (5)$$

durch sinngemäßes Einsetzen der entsprechenden Größen hervor oder kann auch vom Solvationsgleichgewicht abgeleitet werden³. Ein Term $[\text{S}]^n$ wäre eigentlich erforderlich³; er ist aber so klein und kann nur mit wenig Genauigkeit gemessen werden, daß er mit einem gewissen Recht vernachlässigt werden darf. Die Gl. (1) enthält in keiner Form eine direkte oder verhüllte Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (4), denn die Aktivität des Ionenpaares wurde ja direkt aus dem HCl-Partialdruck berechnet. Dagegen besteht beträchtliche Unsicherheit in bezug auf den Dissoziationsgrad. Die verschiedenen Meßmethoden, Leitfähigkeit⁴, Gefrierpunktniedrigung⁵ und spektrophotometrische Messungen⁶ ergeben sehr unterschiedliche Dissoziationsgrade.

Aus allen in der Literatur verfügbaren α -Werten wurden die entsprechenden ΔG_h^{HCl} errechnet und in der Abb. 1 eingezeichnet. Durch diese Punkte wurde nach bestem Gutdünken eine Kurve für $\Delta G_h^{\text{HCl}}(c)$ eingepaßt, aus welcher die Aktivitätskoeffizienten in Abb. 2 errechnet sind. ΔG_h^{HCl} muß bei niedrigen Konzentrationen einem konstanten Wert $\Delta G_h^{\text{HCl}}(0)$ zustreben,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Delta G_h^{\text{HCl}}(c) = \text{konstant}, \quad (6)$$

weil die Solvation als Gleichgewichtsprozeß betrachtet werden darf. Die Definition des relativen Aktivitätskoeffizienten erfordert ebenfalls, daß sich ΔG_h^{HCl} asymptotisch einem Grenzwert nähert, denn der relative Aktivitätskoeffizient des Ionenpaares muß ja definitionsgemäß irgendwo bei starker Verdünnung gegen 1 streben, und dies ist dank Gl. (3) mit der Forderung (6) identisch. Dieser Forderung wurden die Messungen von BRAY und HUNT⁴ und JONES und PEARCE⁵ nahezu gerecht. Allerdings muß beigefügt werden, daß sie aus der Zeit vor der elektrostatischen Elektrolytheorie von DEBYE und HÜCKEL stammen. Die elektrostatische Theorie setzt in diesem niedrigen Konzentrationsbereich vollständige Dissoziation voraus. Nimmt man jedoch versuchsweise nur unbedeutend stärkere Dissoziation an als diejenige von BRAY und HUNT⁴ und JONES und PEARCE⁵, so findet man, daß ΔG_h^{HCl} bei niedrigen Konzentrationen wieder ansteigen müßte, wie dies für die Messungen von HÖGFELDT zutrifft. Die α -Werte von HÖGFELDT dürften daher zu hoch sein und eine obere Grenze darstellen. Aus diesen Gründen und aus früheren Überlegungen⁷ darf der Grenzwert

*** Er wird als relativ bezeichnet, weil er so gewählt wird, daß er bei idealer Verdünnung gleich 1 wird.

³ R. HÜMBELIN, *Elektrochim. Acta* 9 (1964) 685.

⁴ W. C. BRAY und F. L. HUNT, *J. Amer. Chem. Soc.* 33 (1911) 787.

⁵ H. C. JONES und J. N. PEARCE, *Amer. Chem. J.* 38 (1907) 729.

⁶ E. HÖGFELDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (1961) 302.

⁷ R. HÜMBELIN, *Chimia* 16 (1962) 341.

$$\Delta G_h^{\text{HCl}}(0) = -6,5 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$$

wohl als zuverlässig betrachtet werden.

Eine grundsätzlichere Bedeutung kommt der Hydratationsenergie bei höheren Konzentrationen zu. Wie oben dargelegt, ist der Dissoziationsgrad von HÖGFELDT wahrscheinlich zu hoch, und die daraus berechneten Hydratationsenergien stellen deshalb eine obere Grenze dar. Es wurde eine untere Grenze berechnet unter Annahme vollständiger Assoziation. Die Kurve $\Delta G_h^{\text{HCl}}(c)$ muß also zwischen diesen beiden Grenzwerten verlaufen. Im Bereich von 5 bis 13 Mol/kg Wasser ist die Kurve konzentrationsabhängig, wie immer wir sie auch zwischen die Punkte legen wollen. Die Konzentrationsabhängigkeit freier Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares darf damit als bewiesen gelten. Es muß unter-

strichen werden, daß diese so weitreichende Feststellung ohne irgendwelche einschränkenden Annahmen errechnet wurde. Es darf wohl ganz allgemein angenommen werden, daß die freie Solvatationsenergie von Ionenpaaren starker Elektrolyte konzentrationsabhängig ist, wenn vielleicht auch nicht im gleichen Maße wie $\Delta G_h^{\text{HCl}}(c)$.

Diese Schlußfolgerung sollte nicht überraschen, denn es ist ja bekannt, daß die molaren Verdampfungsenergien von Nichtelektrolyten konzentrationsabhängig sind. Ebenso wurde kürzlich eine Zunahme des Aktivitätskoeffizienten des Perchlorsäureionenpaares mit der Konzentration gemessen⁸. Dieser experimentelle Befund bestätigt wegen der Gl. (3) unsere Schlußfolgerung.

R. HÜMBELIN

⁸ R. HAASE, *Angew. Chem.* 77 (1965) 517.

SANDOZ AG, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Marcel-Benoist-Preis. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung hat den Jahrespreis 1965 Prof. Dr. VLADIMIR PRELOG, Ordinarius für organische Chemie an der ETH in Zürich, verliehen. Die Laudatio nennt seine erfolgreiche Tätigkeit als Hochschullehrer und hebt seine Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloide, der Antibiotika und der eisenhaltigen Verbindungen aus Mikroorganismen hervor, mit denen er neue therapeutische Möglichkeiten erschlossen hat.

Die medizinische Fakultät der Universität Basel verlieh die Würde eines Ehrendoktors an Dr. ERICH JORPES (Schweden), der als einer der ersten den Wert der Biochemie für die Ausbildung der Mediziner erkannt hat.

Die Universität Bern verlieh Prof. Dr. PLACIDUS ANDREAS PLATTNER, Forschungsleiter und Mitglied der Generaldirektion der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel, den Titel eines Doctor medicinae honoris causa für seine Beiträge zur Konstitutionsaufklärung und Synthese therapeutisch wichtiger Stoffe sowie die Unterstützung der medizinischen Grundlagenforschung und Förderung des akademischen Nachwuchses.

Die Universität Clermont-Ferrand (Frankreich) hat Prof. Dr. ANDRÉ DREIDING vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich mit dem Titel eines Doktors ehrenhalber ausgezeichnet.

Die Freie Universität Brüssel verlieh an Prof. Dr. ALEXANDER VON MURALT, Direktor des Physiologischen Institutes der Universität Bern und Präsident des Forschungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, die Würde eines Ehrendoktors.

Die Universität Löwen verlieh Prof. Dr. P. WASER, Ordinarius für Pharmakologie an der Universität Zürich, die «Medaille der Universität Löwen».

Dr. ROGER WEIL (Bern) vom Schweizerischen Institut für experimentelle Krebsforschung in Lausanne erhielt für seine Arbeiten im Bereich der Krebsvirusforschung den Preis der Schweizerischen Nationalliga für Krebsbekämpfung und Krebsforschung für das Jahr 1965.

Mit der *Gmelin-Beilstein-Denkmünze* wurde Prof. Dr. J. P. GILLIS, ehemaliger Direktor des Instituts für Analytische Chemie der Universität Gent (Belgien), ausgezeichnet.

Der *Otto-Hahn-Preis* für Chemie und Physik wurde an Prof. Dr. E. HÜCKEL, ehemaliger Ordinarius für Theoretische Physik an der Universität Marburg an der Lahn, vergeben.

Die *Adolf-von-Bayer-Denkmünze* erhielt Prof. Dr. F. SONDHEIMER von der Universität Cambridge (England).

Die *Otto-Warburg-Medaille* ist Prof. Dr. K. MÖTHES, Direktor der Botanischen Anstalten der Universität Halle und des Akademie-Instituts für Biochemie der Pflanzen, für seine Arbeiten über die Chemie und Biologie des pflanzlichen Stickstoffmetabolismus zuerkannt worden.

Die *Carus-Medaille* der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina wurde an Prof. Dr. O. WESTPHAL, Direktor des Max-Planck-Instituts für Immunbiologie in Freiburg im Breisgau, verliehen und gleichzeitig an Professor J. MONOD, Pasteur-Institut, Paris, Nobelpreisträger für Medizin 1965.

Die naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Freiburg verlieh die Würde eines Ehrendoktors an LOUIS GUIGOZ, Industrieller in Vuadens (Gruyère), in Anerkennung der der freiburgischen Industrie vermittelten Forschungsergebnisse und Impulse, und an Dr. WILHELM G. STOLL, Böttmingen BL, für die Erforschung der Synthese von neuen wirksamen Arzneien und deren industrieller Verwertung im Dienste am kranken Menschen.

Universität Basel. Dr. phil. PETER WILHELM SCHIESS hat sich für das Gebiet der organischen Chemie habilitiert.

Universität Fribourg. Dr. HARALD HOLMANN und Dr. JOSEPH SCHMID wurden zu außerordentlichen Professoren für Mathematik ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat PD Dr. MAX JEGGER auf den 1. April 1966 zum außerordentlichen Professor für Mathematik, insbesondere Elementarmathematik, gewählt und Dr. FRITZ HEINRICH, zurzeit Assistenzprofessor für Experimentalphysik, zum Extraordinarius *ad personam* befördert. Prof. Dr. WALTER SAXER, Ordinarius für Mathematik, wird auf den 30. September 1966 zurücktreten.

Neuer Direktor der Eidgenössischen Pulverfabrik Wimmis. Der Bundesrat hat mit Amtsantritt am 1. Januar 1966 als Direktor der Eidgenössischen Pulverfabrik Wimmis Dr. phil. PETER GROSSENBACHER, bisher Vizedirektor dieses Betriebes, gewählt. Er tritt die Nachfolge des auf Ende dieses Jahres zurücktretenden Direktors, Dr. G. PLATTNER, an.

Kommission für Luftthygiene. Der Bundesrat hat vom Rücktritt von Prof. Dr. JEAN DESHUSSES, Genf, als Mitglied der Eidgenössischen Kommission für Luftthygiene unter Verdankung der geleisteten Dienste Kenntnis genommen und als neues Mitglied gewählt: PAUL DESBAUMES, Ingenieur-Chemiker, Genf.

100 Jahre BASF. Im Jahre 1865 wurde in Ludwigshafen am Rhein die Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (BASF) gegründet. Heute umfaßt das Werkgelände rund 6 km², und es werden über 48 000 Personen beschäftigt. Einige von der BASF entwickelte Verfahren waren bahnbrechend, so die synthetische Herstellung von Indigo, die Entwicklung der «Indan-

thren»-Farbstoffe, die katalytische Schwefelsäureherstellung, die Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren), die Methanolsynthese, die Kohle- und Ölhhydrierung, die Schaffung des «Magnetophonband BASF» und die umfangreichen Entwicklungen im Bereich der Kunststoffe.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft: 16. Dezember: Prof. Dr. E. HARDEGGER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Welkstoffe.

Chemische Gesellschaft Zürich. 15. Dezember: Prof. Dr. G. OURISSON (Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg), Chemie mit künstlichen Pflanzensystemen. – 12. Januar: Prof. Dr. P. DESNUELLE (Institut de chimie biologique, Marseille), Action de la lipase pancréatique sur des substrats insolubles dans l'eau. Premier essai d'une enzymologie en milieu hétérogène.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH. 6. Januar: Prof. Dr. W. FRANCKE (Technische Hochschule Darmstadt), Chemie des Cyclododecatriens.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 16. Dezember: Dr. J. EGGERS (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Mechanismus und Chemie der Schwarz-Weiß-Entwicklung. – 13. Januar: Dr. H. E. J. NEUGEBAUER (Xerox Corporation, Brüssel), Lineare Theorie des Nachbareffektes in der Xerographie.

Euchem-Konferenz. In der Woche vom 8. bis 14. Mai 1966 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern (Schweiz) die 2. Euchem-Konferenz über Stereochemie abgehalten, an welcher nur eine beschränkte Zahl von Teilnehmern zugelassen werden kann. Interessenten können ihre Anfragen an den Vorstand (Prof. Dr. D. ARIGONI, Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich, Schweiz) richten.

Analytikertagung. Als Hauptthemen für die vom 13. bis 15. April 1966 in Lindau (Bodensee) stattfindende Analytikertagung (*Chimia 19* [1965] 506) sind vorgesehen: 1. Automatisierte Analysenmethoden; 2. Spurenanalyse und ihre Anwendungsgrenzen; 3. Kombination analytischer Verfahren zur Strukturaufklärung. Plenarvorträge zu diesen Themen werden folgende Referenten halten: Prof. Dr. H. MALISSA, Technische Hochschule Wien (Österreich), Prof. Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (Schweiz), und Prof. Dr. H. SPECKER, Universität Bochum (Deutschland). Diskussionsvorträge müssen bis zum 15. Januar 1966 angemeldet sein. Adresse: GD Ch-Geschäftsstelle, Postfach 9075, D-6000 Frankfurt am Main.

Internationales Symposium über Alkalimetalle. Dieses Symposium wird von der Chemical Society (London) veranstaltet und findet vom 19. bis 21. Juli 1966 am Chemistry Department der University of Nottingham statt. Es sollen folgende Themen behandelt werden: Physikalische Eigenschaften der Alkalimetalle, speziell solche, die mit Elektronenübertragung, Ionisierungspotential und Atomdimensionen zusammenhängen; Lösungen von Metallen und Nichtmetallen in flüssigen Alkalimetallen; Lösungen von Alkalimetallen in organischen und anorganischen Lösungsmitteln und in geschmolzenen Salzen; Chemie der Verbindungen von Alkalimetallen. Interessenten wenden sich an The General Secretary, The Chemical Society, Burlington House, London W.1.

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

Adreßänderungen: Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Generalversammlung, Wintertagung und Jahresessen

Samstag, den 5. Februar 1966, in Bern

10.15 Uhr **Generalversammlung**, im Hörsaal des Institutes für exakte Wissenschaften der Universität, Sidlerstraße 5, Bern
Wissenschaftlicher Teil, im gleichen Hörsaal

Thema **August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie**

11.15 Uhr Dr. EDUARD REY, Aarau: *Kekulé und die Benzolformel*

14.30 Uhr Prof. Dr. H. A. STAAB, Heidelberg: *Der aromatische Bindungszustand*

Prof. Dr. K. HAFNER, Darmstadt: *Über die Aromatizität nichtbenzoider zyklisch konjugierter Verbindungen*

19.00 Uhr Apéritif in der Bar des Kursaals Bern

Anschließend Jahresessen mit Damen im grünen Saal des Kursaals

Unsere Mitglieder erhalten im Januar die persönliche Einladung mit Einzelheiten, insbesondere auch mit Angaben über das Damenprogramm des Nachmittags.

Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Telefon (051) 32 90 69, melden.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 25. September 1965 in Genf

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag

K. SCHAFFNER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Zur photochemischen Decarbonylierung von Aldehyden in Lösung* (in extenso in *Chimia* 19 (1965) 575 publiziert).

Kürzere Vorträge

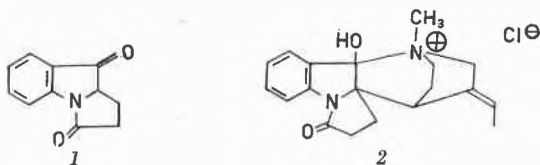
G. GUT, R. v. FALKENSTEIN und A. GUYER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Zur Kenntnis der oxydativen Spaltung einiger Alizyklen mit Salpetersäure* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 19 [1965] 581 publiziert).

R. GNEHM, H. U. REICH und P. GUYER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Zur quantitativen Analyse von Amingemischen mittels Dünnschichtchromatographie* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 19 ([1965] 585 publiziert).

H. ZELLNER und G. ZELLNER (Donau-Pharmazie GmbH, Linz/Donau), *Beiträge zur Chemie des Chinoxalins: Chinoxalone und Tetrahydroxaline* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 19 [1965] 587 publiziert).

M. HESSE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Die Struktur eines neuartigen Indolalkaloides: C-Calebassinin*

Das aus Calebassen-Curare¹ und *Strychnos solimoesana* KRUK.² vor einigen Jahren isolierte quartäre Alkaloid C-Calebassininchlorid ($C_{19}H_{23}N_2O_2Cl$) erleidet beim trockenen Erhitzen (180 bis 200°, 0,01 Torr) einen thermischen Hofmann-Abbau. Die dabei entstehende Hofmann-Base zerfällt ihrerseits weiter in 1 und β -Äthylpyridin³. Die Strukturen dieser beiden Verbindungen wurden hauptsächlich aufgrund massenspektrometrischer Untersuchungen abgeleitet. Damit läßt sich für C-Calebassininchlorid selbst die Struktur 2 diskutieren. Diese ist auch in Übereinstimmung mit den UV-, IR-, NMR- und MS-Spektren⁴.



¹ H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 2081.

² G. B. MARINI-BETTÖLO, P. DE BERREDO CARNEIRO und G. C. CASINOV, *Gazz. Chim. Ital.* 86 (1956) 1148.

³ Aus der Hofmann-Base entsteht zunächst 1-Methyl-5-äthyl-dihydropyridin, welches nach einer Dehydrierung und anschließender Demethylierung in β -Äthylpyridin übergeht.

⁴ M. HESSE, W. EISENHUTH, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung. Autoreferat

GERTRUD J. WOKER (3658 Merligen, Schweiz), *Skizzierung des Gesamtvorgangs der Kohlensäureassimilation im Licht moderner und klassischer Forschung*

Die vorgelegten Überlegungen stützen sich auf die von BENSON festgestellte Tatsache, daß die im Verlauf der letzten

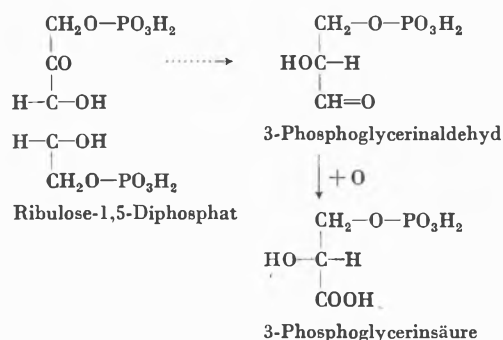
Jahre in grünen Pflanzen aufgefundene, von ihm als Ribulose-diphosphat identifizierte Substanz bei brüskem Entzug des Lichts rapid abnimmt, während die 3-Phosphoglycerinsäure eine entsprechende Zunahme zeigt.

BENSON und Mitarbeiter hielten die letztere für ein Zwischenprodukt der Kohlensäureassimilation. Sie nahmen an, daß daraus durch eine Wasserstoffquelle 3-Phosphoglycerinaldehyd und Dioxycetonphosphat gebildet würde. Diese sollten sich alsdann, in einem der Glykolyse inversen Vorgang, zum 1,6-Fructosediphosphat vereinigen, das durch Abgabe der am Kohlenstoff 1 gebundenen Phosphorsäure – über das 6-Fructosephosphat – in phosphorylierte Ribulose und damit in das mit der Fixation der Kohlensäure zusammenhängende Ausgangsmaterial rückverwandelt würde. Darüber, wie die Fixation erfolgt und was mit der fixierten Kohlensäure geschieht, gibt die Auffassung von BENSON keine Auskunft. Da Energie zugeführt wird, wie das Ausbleiben der Assimilation im Dunkeln beweist, könnte es sich, gemäß der Auffassung der Referentin, um die Umwandlung einer stabilen Form der Kohlensäure in eine labile handeln – so um den Umschlag der gewöhnlichen Kohlendioxidstruktur mit 4-wertigem Kohlenstoff in das energiereiche Isomere, in dem der Kohlenstoff zweiwertig fungiert. Peroxyde oder Peroxydate, wie sie ENGLER bezeichnet hat, gehen in Gegenwart von Wasser in das entsprechende Hydrat über, das wie das Anhydrid unbeständig ist und unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Das würde dem Zusammenhang zwischen Kohlensäureassimilation und der Abgabe eines Sauerstoffäquivalents entsprechen.

Wie am freien CO_2 könnte sich die Umwandlung in Verbindung mit der phosphorylierten Ribulose vollziehen, vermöge der ihrerseits die peroxydische Umlagerung begünstigenden

Additionsfähigkeit des ungesättigten  an dieselbe.

Das eigentliche Problem, die Bindungsfähigkeit der phosphorylierten Ribulose, ist konstitutiver Art. Die gewöhnliche Ketostruktur bietet dafür keinen Anhaltspunkt, wohl aber ihre Enolform. Dieselbe wurde daher der Auffassung der Referentin über die Fixation des Kohlendioxids sowie dessen Rolle im assimilatorischen Kreisprozeß und seinen synthetischen Abzweigungen zugrunde gelegt. Lichtmangel sperrt diesen Weg, womit die Gleichgewichtsstörung zugunsten des Enols des Ribulose-5-phosphats dahinfällt. Phosphorylierung stellt eine Art Ruhezustand, mit der Bildung des 1,5-Ribulosediphosphats von BENSON her. Der leichte Zerfall dieser Verbindung, ähnlich demjenigen des Fructose-1,6-Diphosphats, erklärt zwanglos die eingangs erwähnte Bildung der 3-Phosphoglycerinsäure auf Kosten des Ribulosediphosphats bei brüskem Lichtentzug, entsprechend der Formulierung:



Die auf diesem Wege, also aus dem 1,5-Ribulosediphosphat, im Dunkeln hervorgegangene 3-Phosphoglycerinsäure dürfte daher nicht als Assimilationsprodukt der Kohlensäure, sondern eher als ihr Gegenteil angesprochen werden; zum Unterschied von der im Licht aus dem Fructose-1,6-diphosphat hervorgegangenen, die für eine assimilatorische Fettsynthese in Frage käme.

Autoreferat

C. A. GROB und R. A. WOHL (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Die multiple Isomerisierung von Brom-decahydroisochinolin*

10 β -Hydroxy-N-methyl-decahydroisochinolin sowie N-Methyl- $\Delta^{9,10}$ - und $\Delta^{5,10}$ -octahydroisochinolin werden von HBr in Eisessig bei 50° in kinetisch gelenkten Reaktionen in 10 α -Brom-N-methyl-decahydroisochinolin übergeführt. Bei 85° wird das 10 α -Bromid über das axiale 5 β -trans-Bromid in das stabilere 5 α -Epimere umgewandelt. Bei 140° resultiert ein Gleichgewichtsgemisch der 6 β -, 6 α - und 7 α -Brom-N-methyl-trans-decahydroisochinoline. Die Struktur und die Konfiguration dieser Bromide wurden auf Grund ihrer Reaktivität, pK_a -Werte sowie ihrer NMR- und IR-Absorption abgeleitet.

Obige Isomerisierungen in Eisessig werden durch sterische und elektrostatische Faktoren bedingt. Die beobachtete Stabilitätsreihe der Brom-trans-decahydroisochinoline stimmt mit ihren relativen freien Energien überein, die auf Grund der Zahl der schief gestaffelten Brom- γ -Methylen-Wechselwirkungen und der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berechnet wurden.

Die beobachteten multiplen Isomerisierungen können durch eine Folge von HBr-Abspaltungen und Wiederanlagerungen über die $\Delta^{5,10}$ -, $\Delta^{5,6}$ - und $\Delta^{6,7}$ -N-Methyl-octahydroisochinoline oder aber durch aufeinanderfolgende 1,2-Hydridverschiebungen gedeutet werden. Ein ausführlicher Bericht erfolgt in den *Helv. Chim. Acta*.

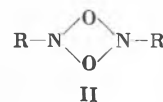
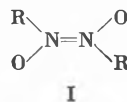
Autoreferat

H. U. REICH, M. NICOLET und P. GUYER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von Athanolaminen* (wird als Kurze Mitteilung in *Chimia* 20 [1966] Januar-Heft publiziert).

H. DAHN und P. WYSS (Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lausanne), *Sauerstoffaustauschversuche an Nitrosoverbindungen*

a) Nitrosoverbindungen $R-N=O$ sind mit Aldehyden $R-CH=O$ isoelektronisch; bei vielen nucleophilen Additionen verhalten sie sich ähnlich ($H^\oplus$, Grignard, akt. Methylen, Amine). Aldehyde addieren H_2O und bilden ein meist instabiles Hydrat $R-CH(OH)_2$, das man durch O-Austausch mit markiertem $H_2^{18}O$ nachweisen kann. Es stellte sich die Frage, ob Nitrosoverbindungen ebenso reagieren. Zahlreiche Versuche, aromatische oder aliphatische Nitrosoverbindungen mit $H_2^{18}O$, auch in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren, bei Temperaturen bis 50° während 1 bis 2 Tagen umzusetzen, führten jedoch nicht zum gesuchten O-Austausch der Nitrosogruppe.

b) (in Zusammenarbeit mit Dr. B. WILLHALM, Firmenich & Cie, Genève): Den dimeren Nitrosoverbindungen kommt die Formel I zu. Da im «o-Dinitrosobenzol» (Benzofuroxan) und verwandten Stoffen die O-N-O-N-Gruppe vorliegt, sollte untersucht werden, ob etwa ein Dimeres der alten Vierringformel II mit der monomeren Nitrosoverbindung und mit I im Gleichgewicht steht. Zu diesem Zweck wurden O-Austauschversuche zwischen Nitrosobenzol-[^{18}O] und p-Nitrosotoluol durchgeführt; sie zeigten keinen Austausch von O-Atomen, wie er von einer symmetrischen Form II erwartet würde, selbst wenn sie nur in schwacher Konzentration im Gleichgewicht vorliegt. Zum gleichen Resultat führten direkt massenspektrometrisch kontrollierte O-Austauschversuche zwischen Nitrosobenzol-[^{18}O] und Nitrosobenzol- d_5 .

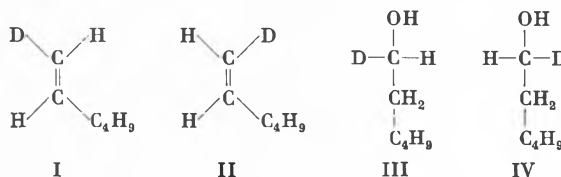


Autoreferat

H. WEBER, P. LOEW und D. ARIGONI (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Asymmetrische Synthese von deuterierten primären Alkoholen durch Hydroborierung*

Es wurde eine neue, allgemein anwendbare Herstellungsmethode für asymmetrisch am C-1 deuterierte primäre Alkohole entwickelt. Die Synthese verläuft in zwei Stufen über die entsprechenden in 1-Stellung spezifisch deuterierten endständigen Olefine.

Hydroborierung von 1-Hexin mit Disiamylboran¹ und anschließende protonolytische Spaltung des Vinylborans mit Essigsäure-1- 2H führte zu trans-1-Hexen-1- 2H_1 (I). Die gleiche Reaktion lieferte bei Verwendung von 1-Hexin-1- 2H und Protonolyse mit gewöhnlicher Essigsäure cis-1-Hexen-1- 2H_1 (II).



Die isomeren deuterio-Olefine wurden durch asymmetrische Hydroborierung mit Diisopinocampheylboran² in am C-1 monodeuterierte Hexanole übergeführt, deren Chiralität und optische Reinheit jeweils auf enzymatischem Weg mit Hilfe von Hefe-Alkoholdehydrogenase³ ermittelt werden konnte. Die Resultate dieser Untersuchung [(S)-1-Hexanol-1- 2H_1 (III), aus trans-1-Hexen-1- 2H_1 (I), mit 86% optischer Ausbeute; (R)-1-Hexanol-1- 2H_1 (IV), aus cis-1-Hexen-1- 2H_1 (II, mit 42% optischer Ausbeute)] lassen sich mit dem allgemeinen Bild vereinbaren, welches für die asymmetrische Hydroborierung disubstituierter Olefine vorgeschlagen worden ist^{3,4}. Der auffallende Unterschied in den optischen Ausbeuten weist auf die Möglichkeit hin, daß der kleinere Wirkungsradius von Deuterium gegenüber Wasserstoff einen unerwartet hohen Einfluß auf den Gang der asymmetrischen Synthese ausüben könnte.

¹ H. C. BROWN und G. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3834.

² H. C. BROWN und G. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 486.

³ H. WEBER, Diss. ETH, Prom. Nr. 3591 (1965).

⁴ H. C. BROWN, N. R. AYYANGAR und G. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 1071.

Autoreferat

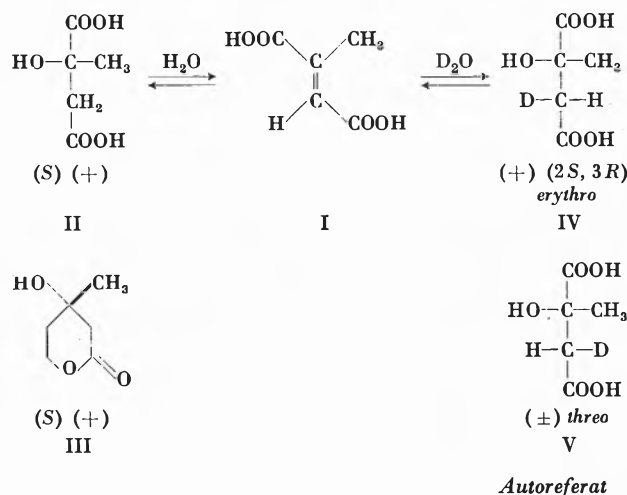
P. A. VON DER MÜHLL, G. SETTIMJ, H. WEBER und D. ARIGONI (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Über den sterischen Verlauf der enzymatischen Hydratisierung von Mesoconsäure*

Clostridium tetanomorphum enthält ein Enzym, welches die reversible Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung von Mesoconsäure (I) unter Bildung von Citramalsäure (II) katalysiert. Die ausschließliche Entstehung des (+)-Isomeren zeigt, daß der Vorgang bezüglich der Addition an C-2 stereospezifisch verläuft. Durch eine lückenlose Verknüpfung von (+)-Citramalsäure mit dem als konfigurativen Relais dienenden (S)-(+)-Mevalolacton¹ (III) konnte die (S)-Chiralität des interessierenden Kohlenstoffatoms festgelegt werden.

¹ M. EBERLE und D. ARIGONI, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1508; R. H. CORNFORTH, J. W. CORNFORTH und G. POPJÁK, *Tetrahedron* 18 (1962) 1351.

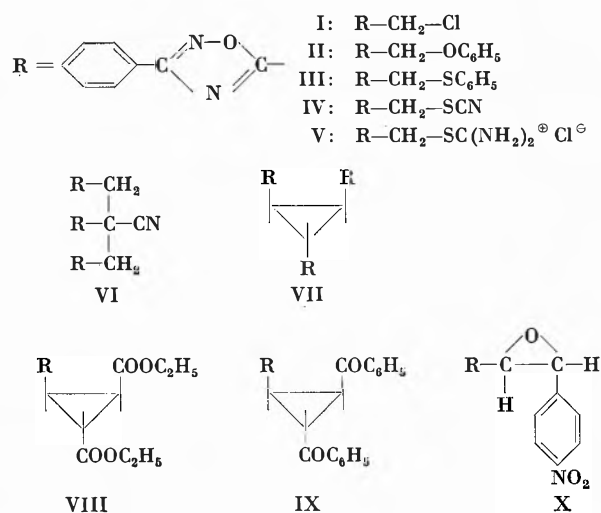
Anhand von Versuchen mit schwerem Wasser ließ sich des weiteren zeigen, daß die enzymatische Wasseranlagerung an Mesaconsäure auch bezüglich Kohlenstoffatom 3 stereospezifisch erfolgt. Racemische *threo*-Citramalsäure-3- $^2\text{H}_1$ (V) wurde auf synthetischem Weg hergestellt und deren NMR-Spektrum mit demjenigen der enzymatisch gebildeten deuterierten Säure (IV) verglichen. Aus der Nichtidentität der beiden Spektren folgt *per exclusionem* die *erythro*-Anordnung von Deuterium und Hydroxyl in IV.

Die enzymatische Anlagerung von Wasser an Mesaconsäure erfolgt somit in formalem Sinne nach einem *trans*-Mechanismus.



R. JAUNIN et P. ZELLER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Réactions du phényl-3-chlorométhyl-5-oxadiazole-1,2,4 dans le diméthylsulfoxyde*

Le phényl-3-chlorométhyl-5-oxadiazole-1,2,4 (I) réagit très facilement dans le diméthylsulfoxyde avec les réactifs nucléophiles appropriés pour donner les produits de substitution II-V; avec NaCN, il se forme le nitrile tertiaire VI. En présence de K_2CO_3 et en l'absence de réactif nucléophile, I donne le cyclopropane trisubstitué VII. D'autre part, en présence de K_2CO_3 et d'une oléfine *trans* «activée» telle que le fumarate d'éthyle et le *trans*-dibenzoyl-éthylène, I réagit stéréospécifiquement en fournissant resp. les dérivés cyclopropaniques VIII et IX; de même, avec le *p*-nitro-benzaldéhyde, I donne l'époxyde X. — La formation de ces cycles trigonaux paraît s'effectuer suivant un processus concerté, conférant ainsi à la réaction son caractère stéréospécifique.



Un article détaillé paraîtra prochainement dans *Helv. Chim. Acta*.
Autoreferé

E. KYBURZ, H. ELS, S. MAJNONI, C. V. PLANTA, A. FÜRST und PL. A. PLATTNER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Aziridincarbonsäureester*

Es wird eine einfache Herstellungsmethode der unsubstituierten Aziridincarbonsäureester, ausgehend von α,β -Dibrompropionsäureester, beschrieben.

Die Ringöffnung von Aziridincarbonsäureisopropylester mit Perchlorsäure in wässriger Lösung und anschließende Verseifung ergibt DL-Serin in 90% Ausbeute.

Untersucht wurde ferner die Behandlung der Aziridincarbonsäureester mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen, wobei α -Amino- β -chlor-propionsäureester und α -Chlor- β -amino-propionsäureester in wechselndem Verhältnis erhalten wurden. Der in guter Ausbeute erhältliche α -Amino- β -chlor-propionsäureisopropylester führt bei der Umsetzung mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung¹ zu DL-Cycloserin. Das Antibiotikum kann auf diese Weise in drei Stufen aus α,β -Dibrompropionsäureisopropylester hergestellt werden. Die Aziridincarbonsäureester sind wegen ihrer vielseitigen Reaktionsfähigkeit interessante Synthesebausteine.

¹ PL. A. PLATTNER et al., *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1531.

Autoreferat

H. GÖTH, H. TIEFENTHALER und W. DÖRSCHL (Institut für Organische Chemie der Universität Zürich), *Photoisomerisierung von Benzpyrazolen und Pyrazolen*

Indazol und Pyrazol gehen in Lösungen mit Methanol, Essigester, Dioxan oder Diglyme eine Photoisomerisierung zu Benzimidazol bzw. Imidazol ein. Der Einfluß von Substituenten auf die neuartige Photoreaktion wurde bei Indazolen untersucht.

1. Am Benzolring substituierte Indazole mit Elektronendonatoren in *m*- oder *p*-Stellung zur C-C-Ringverknüpfungsstelle fördern die Photoreaktion, Elektronenakzeptoren verhindern sie.
2. Optimale Benzimidazolausbeuten erhält man bei 2-(N)-alkylierten Indazolen, die in manchen Fällen fast quantitativ (94%) isomerisiert werden.
3. Substitution am Stickstoffatom 1 des Indazolsystems verhindert die Photoisomerisierung zu Benzimidazolen. Statt dessen tritt eine Umlagerung zu Nitrilen ein. So reagiert 1-Methyl-indazol mit 33% zum isomeren 1-N-Methylaminobenzonitril.

Diese Ergebnisse verlangen die Beteiligung einer tautomeren chinoiden Indazolform an der Photoisomerisierung zu Benzimidazol. Pyrazole werden mit insgesamt geringeren Ausbeuten zu Imidazolen isomerisiert.

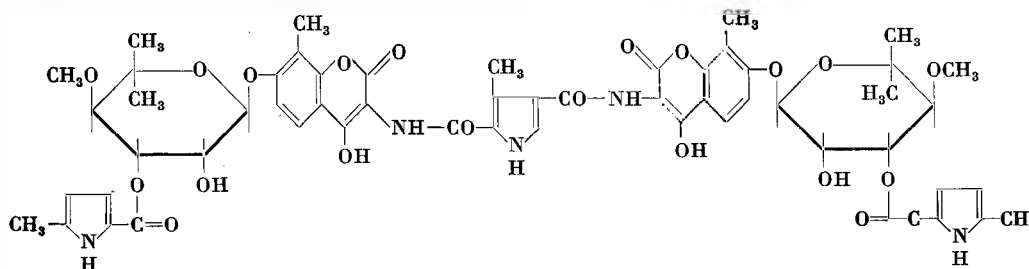
Kreuzungsversuche (z.B. mit 2-Äthyl- und 2,6-Dimethyl-indazol) geben nur intramolekulare Photoedukte. Bestrahlungen von 2,4-dialkylierten Indazolen zeigen eine sterische Hinderung der Photoisomerisierung durch raumbeanspruchende Substituenten (2-tert.-Butyl-4-methyl-indazol gibt kein Benzimidazol mehr). Auf Grund dieser Ergebnisse wird als Mechanismus arbeitshypothetisch ein Verlauf über eine angeregte chinoid Spezies angenommen, die über eine trizyklische Verbindung (Ringschluß zwischen N_1 und C_3), die sich auch im Grundzustand befinden könnte, über polare Formen weiterreagieren kann. Daneben läßt sich ein Reaktionsablauf ohne polare Formen als Alternativmöglichkeit formulieren.

Die Pyrazolisomerisierung kann wie die Nitrilbildung durch einen Reaktionsablauf über polare Strukturen beschrieben werden. In allen diesen Fällen lassen sich auch radikalische Formulierungen finden.

Autoreferat

A. FURLENMEIER, J. BERGER, A. D. BATCHO, H. SPIEGELBERG, H. J. SCHOCHER, O. KELLER, B. PECHERER und B. P. VATERLAUS (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Struktur und Synthese eines neuen Antibiotikums Sugordomycin (Coumermycin)*

Aus einem Actinomycetenstamm (*Streptomyces hazeliensis*) wurde ein neuer Antibiotikakomplex isoliert. Die wirksamste Komponente, das Sugordomycin, hat folgende Struktur:



Diese neue Körperklasse wurde auch von japanischen Forschern entdeckt und die aktive Komponente unter dem Namen Coumermycin aufgeklärt¹.

Zur Erhärtung der Struktur wurde das Sugordomycin (Coumermycin), ausgehend von einem Zwischenprodukt der Novobiocintotalsynthese, dem 4-Benzoyloxy-7-(2,3-O-carbonyl-α-noviosyloxy)-8-methyl-cumarin [2], synthetisiert. Das synthetische Antibiotikum erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem natürlichen.

Autoreferat

¹ H. KAWAGUCHI et al., *J. Antibiotics (Tokyo)* A 1 (1965) 11.

² B. P. VATERLAUS et al., *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 390.

H. BRANDENBERGER (Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich), *Über den Nachweis von Schlafmitteln in Körperflüssigkeiten und Organen*

Ein auf instrumental-analytischer Basis beruhendes Analysenschema für den toxikologischen Nachweis von Schlafmitteln und verwandter Verbindungen wird skizziert.

Die Abtrennung der Pharmaka vom biologischen Material und ihre erste Unterteilung erfolgt unter Beibehaltung der geschichtlich und insbesondere auch strukturell fundierten Gruppierung der Schlafmittel in die Klassen Alkohole und Aldehyde (A), Urethane und Ureide (U), Barbiturate und Thiobarbiturate (B) sowie 2,4-Dioxo- und 2,6-Dioxo-piperidine (P). Erst wird die Gruppe A durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, anschließend aus dem Ätherextrakt des Destillationsrückstandes durch Gliederung auf Grund der verschiedenen Acidität die Gruppen U, B und P gewonnen. Jeder Extraktionsschritt wird UV-spektrophotometrisch verfolgt, um eine eventuelle Anwesenheit von Barbituraten, Tetrahydro-pyridinen sowie anderer UV-absorbierender Pharmaka (z.B. aromatische Säuren wie Salicylate, verschiedene Gruppen von Analgetika und Psychopharmaka) möglichst frühzeitig zu erkennen. Die weitere Unterteilung der Gruppen sowie die Identifikation der einzelnen Wirkstoffe erfolgt für A und U gaschromatographisch, für B durch fraktionierte Sublimation und IR-Analyse und für P durch eine Kombination von Gaschromatographie mit spektrophotometrischen Methoden.

Die gaschromatographischen Trennungen erfolgen mit einem kommerziellen Zweikolonnengerät, welches durch Einbau zweier Gasstromteiler und eines dritten Detektors so ergänzt wurde, daß es sowohl für Zweikanal-Gaschromatographie mit Elektroneneinfang- und Flammenionisationsdetektor wie auch für mikropräparative Auftrennungen verwendet werden kann. Sowohl die analytische wie auch die gleich dimensionierte mikropräparative Kolonne enthalten als Füllung für Schlafmittelauftrennungen meist das Cyanosilicon XF-1150 auf desaktiviertem Chromosorb. Die mit Nanogramm-Mengen durchgeführten Zweikanalanalysen liefern neben den relativen Retentionszeiten als substanzcharakteristische Größen auch relative Elektroneneinfangsausbeuten (Quotienten der Aus-

schläge der beiden ungleichen Detektoren). Diese gestatten eine sofortige Zuordnung zu einer durch ihren Halogengehalt gekennzeichneten Untergruppe. Bestehen Zweifel an der Identität einer Komponente, so wird die Auftrennung im Mikrogramm-Maßstab an der mikropräparativen Kolonne wiederholt, der unbekannte «Peak» aufgefangen und IR- oder UV-spektrophotometrisch identifiziert.

Die IR-Spektren werden meist in KBr aufgenommen, wobei wir, da oft nur wenige Mikrogramme vorliegen, die Bleiringmikrotechnik verwenden. Zur Identifikation der Barbiturate bedienen wir uns einer Vergleichskartei¹. Aber auch in Ermangelung von Vergleichsspektren ist es möglich, verschiedene Substituenten mit Sicherheit zu erkennen, so die Thiogruppe an den starken Banden bei 6,5 und 8,55 μ , N-methylierte Barbiturate an der Bande zwischen 8,35 und 8,4 μ , Phenylsubstituenten in 5-Stellung durch Banden bei 6,7 sowie um 14 und 14,5 μ , Allylsubstituenten durch Banden bei 6,1 und um 10 μ .

In der Schlafmittelgruppe P besitzen die Tetrahydro-pyridine wie Persedon oder die Metaboliten von Noludar im Unterschied zu den völlig kernhydrierten Piperidinen hohe Elektroneneinfangsausbeuten. Sie lassen sich daher mit der Zweikanalanordnung gaschromatographisch schon in sehr geringen Konzentrationen erfassen. Zu ihrer Charakterisierung eignen sich auch die in schwach und in stark alkalischen Milieu aufgenommenen UV-Spektren oder noch besser die in wässriger und in alkoholischer Kalilauge bestimmten Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge 365 m μ). So ist z.B. ein fluoreszenzspektrophotometrischer Nachweis von Persedon noch anhand von 0,1 μ g möglich.

Unser instrumental-analytischer Analysengang hat sich insbesondere für forensische Untersuchungen bewährt, gestattet aber auch Studien über biologische Abbaumechanismen. Am Beispiel einer durch Äthylalkohol potenzierten tödlichen Vergiftung durch Noludar konnte dessen Oxydation im Körper anhand der Metaboliten verfolgt werden. Die Oxydationsprodukte 5-Methyl-persedon, 5-Oxymethyl-persedon, Persedon-5-carbonsäure und Persedon wurden analytisch erfaßt. Am weiteren Beispiel einer kombinierten tödlichen Vergiftung durch Barbiturat und der aus einem Schlankheitsmittel stammenden flüchtigen Base Diäthylpropion wird gezeigt, daß sich die hier geschilderte Methodik auch auf die Erfassung alkalischer Wirkstoffe ausdehnen läßt.

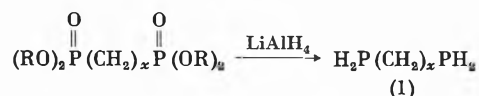
¹ H. BRANDENBERGER, *Z. ges. ger. Med.* 57 (1965), im Druck.

Autoreferat

B. BÖHLEN, M. BÜHLMANN und A. GUYER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Über die hydrothermale Alterung von Silicagelen* (wird als Kurze Mitteilung in *Chimia* 20 [1966] Januar-Heft veröffentlicht).

L. MAIER (Monsanto Research S.A., Zürich), *Herstellung und Eigenschaften von diprimären Alkylen-diphosphinen*

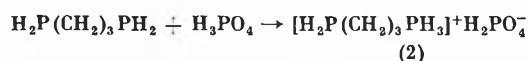
Durch Reduktion von Alkylen-diphosphonaten, die nach Literaturangaben leicht zugänglich sind, lassen sich diprimäre Alkylen-diphosphine (1, a-d) einschließlich Methylen-diphosphine (1a) und Äthylen-diphosphine (1b) leicht herstellen:



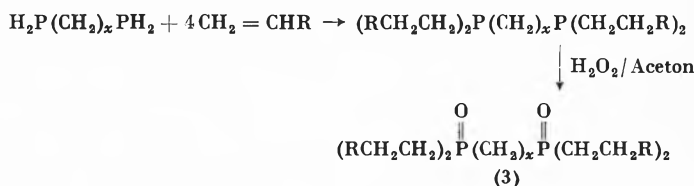
(1a) $x = 1$, Sdp. 76–77°/760 Torr; (1c) $x = 3$, Sdp. 129,1°/760 Torr
(1b) $x = 2$, Sdp. 113,2°/760 Torr; (1d) $x = 4$, Sdp. 196,1°/760 Torr

Ein früherer Bericht¹, wonach 1a und 1b oberhalb –78° instabil sein sollen, wurde widerlegt. Die Alkylen-diphosphine (1, a-d) geben im IR-Spektrum eine charakteristische P–H-Absorptionsbande zwischen 2270 und 2290 cm⁻¹ und zeigen im ³¹P-kernmagnetischen Resonanzspektrum ein Triplett mit der Intensität 1–2–1, das sich mit zunehmender Kettenlänge zwischen den beiden Phosphoratomen nach höheren Feldstärken verschiebt, z.B. (1a) + 121,8 p.p.m.; (1b) + 130,8 p.p.m.; (1c) + 138,6 p.p.m. Das ¹H-kernmagnetische Resonanzspektrum beweist die Struktur der Alkylen-diphosphine (1, a-d).

Die Alkylen-diphosphine geben mit starken Säuren Phosphoniumsalze (z.B. 2) und addieren sich in Gegenwart von Radikalinitiatoren

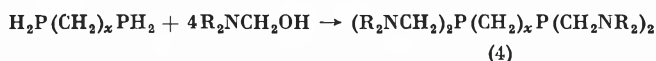


an Olefine. Hierbei entstehen ditertiäre Alkylen-diphosphine, die durch Oxidation mit H₂O₂ in die Dioxide (3, a-b) übergeführt und als solche charakterisiert wurden.



(3a) $x = 3$, R = *n*-C₆H₁₃, Fp. 145–150°
(3b) $x = 4$, R = *n*-C₁₀H₂₁, Fp. 91–91,8°

Die diprimären Alkylen-diphosphine (1, a-d) liefern mit N-Hydroxymethyldialkylaminen, dargestellt aus Formaldehyd und sek. Aminen, in ausgezeichneten Ausbeuten Alkylen-bis-[(bis-dialkylaminomethyl)-phosphine] (4, a-d).



(4a) $x = 1$, Sdp. 139–141°/0,001 Torr; (4c) $x = 3$, Sdp. 165–168°/0,05 Torr
(4b) $x = 2$, Sdp. 152–155°/0,001 Torr; (4d) $x = 4$, Sdp. 190–193°/0,001 Torr

Das ¹H-kernmagnetische Resonanzspektrum der Alkylen-bis-[(bis-diäthylaminomethyl)phosphine] (4a–4d, R = C₂H₅) gibt drei komplexe Banden, die auf Grund der quantitativen Analyse die Struktur der Produkte beweisen.

¹ A. J. LEFFLER und E. G. TEACH, *Abstracts of Papers 133rd ACS Meeting, San Francisco, April 1958*, S. 29 N.

Autoreferat

R. HÜMBELIN (Sandoz AG, Basel), *Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 19 [1965] 590 publiziert).

W. HÆRDI, P. VOLDET und D. MONNIER (Universität de Genève), *Dosage du fluor par activation aux neutrons thermiques* (v. *Helv. Chim. Acta* 48 [1965] 1776).

E. MARTIN, D. MONNIER und W. HÆRDI (Universität de Genève), *Dosage de nanogrammes de manganèse par polarographie inverse*

La polarographie inverse permet d'augmenter la sensibilité de la polarographie classique de 100 à 500 fois. Elle comprend une réduction électrolytique de l'élément à doser sur une microélectrode de mercure à potentiel constant, choisi sur le palier de la courbe de polarisation. L'élément forme avec le mercure un amalgame dans lequel il est beaucoup plus concentré que dans la solution. Dans une seconde opération on effectue un balayage du potentiel. Il se produit une réoxydation de l'élément:



Le i_{max} de la courbe potentiel/courant enregistré est proportionnel à la concentration. La méthode a été appliquée au Zn⁺², Pb⁺² et Cd⁺². Elle n'a pas été mise au point pour Mn⁺² bien qu'il n'existe pas de méthodes très sensibles de dosage de cet élément (sauf l'activation aux neutrons). Des difficultés se présentent car le comportement polarographique du manganèse n'est pas simple. Il forme en effet des composés intermétalliques avec le mercure et le $E_{1/2}$ de Mn⁺² est proche des $E_{1/2}$ des cations formant l'électrolyte de base. Une étude préliminaire de tous les facteurs intervenant dans ce dosage a été nécessaire, parmi les plus importants citons: pH, nature de l'électrolyte de base, effet de l'agitation pendant l'électrolyse et potentiel à laquelle celle-ci est effectuée, reproductibilité des gouttes de mercure, vitesse de balayage, etc...

En résumé nous avons établi que KCl et LiCl convenaient le mieux mais ce dernier n'est pas assez pur car il renferme plusieurs nanogrammes de manganèse. Par contre le KCl supra-pur Merck n'en contient pas plus de 1 à 2 ng. D'autre part nous avons constaté que la vitesse de balayage peut être importante en ce qui concerne la forme de la courbe potentiel/courant, si elle est trop rapide, i_{max} est élevé, mais la courbe s'étend considérablement et la méthode perd alors de sa sélectivité.

Aux conditions suivantes on peut doser le ng/ml de Mn⁺² avec une précision de ± 12,7% (erreur relative sur la moyenne arithmétique de cinq déterminations, P = 95%):

Electrolyte de base: solution KCl supra-pur Merck N/10.

Volume de solution: 25 ml.

Température: 25°C.

Désoxygénation: barbottage 10 minutes de N₂ (99,99% de pureté) avec agitation.

Potential d'électrolyse: – 1,65 V/AgCl N/10.

Durée d'électrolyse: 10 minutes avec agitation et 1 minute sans agitation.

Balayage de potentiel de – 1,65 V vers des potentiels moins négatifs.

Vitesse du balayage: 2V/6 minutes.

Autoréfééré

R. FLATT, G. BRUNISHOLZ und A. MERBACH (Universität de Lausanne), *Contribution à l'étude du système de solubilité K⁺–NH₄⁺–CrO₄²⁻–SO₄²⁻–H₂O* (kein Manuskript eingegangen).

P. LERCH et C. VUILLEUMIER (Radiochemisches Labor, Institut für anorganische Chemie, Universität Bern), *Etude de la structure de phosphates basiques de calcium par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique*

Des préparations synthétiques microcristallines d'orthophosphates basiques de calcium ont été examinées par une caméra de GUINIER et à l'aide d'un goniomètre Norelco d'une

part, et au microscope électronique d'autre part, afin de déterminer les dimensions des microcristaux et celles des agrégats qu'ils forment. Ces dimensions varient considérablement suivant la méthode de préparation adoptée. Ainsi par exemple, alors que la synthèse selon HAYEK à 25°C donne des aiguilles d'hydroxylapatite calcique (HA) ou de phosphate tricalcique hydraté (TCPH) d'une longueur moyenne de 300 Å et d'une largeur de 30 Å, la précipitation en phase homogène de TCPH permet d'obtenir des cristaux bien plus grands, d'une longueur moyenne de 20 000 Å et d'une largeur de 1000 Å. L'aggrégation est importante pour les cristaux de petite taille (20 à 70 microcristaux par agrégat), alors qu'elle est faible et souvent négligeable pour les cristaux les plus gros. Les dimensions obtenues, tant par la diffraction aux rayons X que par l'observation des micrographies électroniques concordent très bien avec les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de l'isotherme d'adsorption de BET, pour autant que dans le cas des cristaux de petite taille, les dimensions des agrégats

eux-mêmes soient prises en considération. Alors que les préparations de HA et de TCPH, ou leurs mélanges, sont constitués essentiellement par des aiguilles, les préparations de phosphate octocalcique (OCP) comprennent à la fois des plaques et du matériel amorphe.

Grâce à la diffraction électronique, la question de la forme et de l'orientation des axes du microcristal a pu être tranchée: pour HA et TCPH, il s'agit de longs prismes à base hexagonale, dont l'axe *c* est orienté selon la grande dimension, et non de prismes plats à base hexagonale, où l'axe *c* serait perpendiculaire à la grande surface; pour l'OCP, l'axe *c* est situé dans le plan de la plaque.

Les résultats de la diffraction aux rayons X et aux électrons, de préparations de HA, TCPH et OCP, chauffés à diverses températures jusqu'à 1000°C nous ont permis de confirmer les conclusions tirées de l'étude des courbes thermogravimétriques et d'analyse thermique différentielle de ces composés.

Autoréfé

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1965, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1965	Total Jan.-Sept. 1965	September 1964	Total Jan.-Sept. 1964	September 1965	Total Jan.-Sept. 1965	September 1964	Total Jan.-Sept. 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4464	30241	3604	27194	13279	132317	13254	117755
Organische chemische Erzeugnisse	29	62785	582945	59331	501202	42653	397118	44916	353405
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	46968	422173	47640	361661	7712	67283	5884	60831
Düngemittel	31a	456	2418	633	2978	2452	35686	3731	35311
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	46640	466336	46983	459043	10449	103255	10377	91570
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	7737	83957	7313	69525	4214	45473	4512	41080
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4927	41688	4619	40258	3627	32326	3793	28801
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	639	4956	634	5910	1128	11918	1113	10851
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	174	2144	208	1740	517	3511	362	3224
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	26	189	8	111	401	3637	537	3718
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	9067	112807	8562	96521	8141	71865	7810	60363
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	11832	105205	9924	89604	24431	214546	19256	183935
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3124	29571	3092	30529	17970	148491	15395	144509
Total		198839	1884630	192551	1686276	136974	1267426	130940	1135353

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 3,2 % + 11,8 %

+ 4,6 % + 11,6 %

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

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 1510.01, 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

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1965, kumulativ für Januar – September 1965,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	September 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Sept. 1965	September 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Sept. 1964
Maschinen und Apparate	235 569	20,7	2 029 476	219 032	21,7	1 876 702
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	66 207	5,8	541 033	54 332	5,4	465 493
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	47 503	4,2	397 003	44 154	4,4	350 062
Diverse Fahrzeuge	5 183	0,4	58 316	4 210	0,4	44 803
Diverse Metalle	70 553	6,2	563 606	56 195	5,5	453 761
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	55 578	4,9	358 271	35 778	3,5	262 608
Uhren	171 087	15,0	1 227 441	151 654	15,0	1 113 625
Chemische Erzeugnisse	198 839	17,5	1 884 630	192 551	19,0	1 686 276
Textilien*	115 555	10,2	935 860	109 868	10,9	896 396
Erzeugnisse übriger Industrien	171 325	15,1	1 171 144	143 557	14,2	1 057 530
Total	1 137 399	100,0	9 166 780	1 011 331	100,0	8 207 256

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 12,5 %

+ 11,7 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	September 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Sept. 1965	September 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Sept. 1964
Maschinen und Apparate	119 145	9,1	1 230 656	129 697	10,3	1 302 420
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	64 580	4,9	533 412	59 288	4,7	492 431
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	24 630	1,9	225 998	21 867	1,8	200 247
Diverse Fahrzeuge	100 616	7,7	1 087 278	90 094	7,2	1 139 305
Diverse Metalle	158 985	12,1	1 450 611	158 682	12,7	1 289 001
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	42 854	3,3	364 673	37 786	3,0	324 076
Uhren	6 621	0,5	53 461	5 358	0,4	42 534
Chemische Erzeugnisse	136 974	10,4	1 267 426	130 940	10,4	1 135 353
Textilien*	128 415	9,8	1 082 484	138 893	11,1	1 121 187
Erzeugnisse übriger Industrien	529 997	40,3	4 444 070	482 265	38,4	4 489 814
Total	1 312 817	100,0	11 740 069	1 254 870	100,0	11 536 368

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 4,6 %

+ 1,8 %

* Ohne Position 5910.01

Indonesien

Als Erläuterung zur Verordnung vom 13. Juli 1965 betreffend die Registrierung der Vertreter ausländischer Unternehmen hat die Commercial Advisory Foundation of Indonesia ein Rundschreiben herausgegeben. Darnach unterliegen Vertreterfirmen (Einzelpersonen und Gesellschaften) der Registrierungspflicht. Darunter fallen auch Vertretungen, die lediglich der Kundenberatung, der Information des Stammhauses, der Werbung u. ä. dienen. Die Anmeldepflicht beschränkt sich auf private Unternehmen und Vertreter. Von der neuen Regelung bleiben die Vorschriften der Enterprise Regulation Ordinance von 1934 unberührt. Demnach bedürfen ausländische Unternehmen, die in Indonesien kommerzielle Zwecke verfolgen, nach wie vor auch einer Handelsurlaubnis (*trade permit*).

Gabun

Nach einer Bekanntmachung der Regierung können im Rahmen der kürzlich veröffentlichten Globalkontingente

Pharmazeutika, Farbstoffe und Insektizide im Gesamtwert von 150 000 fr. Fr. eingeführt werden.

Marokko

Nach den im *Bulletin Officiel du Maroc* bekanntgegebenen Einfuhrquoten können im Jahre 1965 Pharmazeutika, die in der Liste L figurieren, in Höhe von 7 Millionen Dirham eingeführt werden.

Indien

Im Hinblick auf die schwierige Devisenlage des Landes hat die Reserve Bank die Einfuhr in freien Devisen weiter beschränkt und die Devisenkontrolle verschärft. Nach den neuen Vorschriften müssen die Importeure nunmehr vor dem Warenversand 25% des Warenwertes (cif) bei der Reserve Bank hinterlegen. Dieses Depot muß mindestens zwei Monate auf einem Sonderkonto stehen bleiben und wird mit 2% verzinst. Von diesen Vorschriften sind Einfuhren von allen Waren, für die keine Importlizenz erforderlich ist, ausgenommen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Brennstoffelemente. Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung. Von W. VIELSTICH. Monographie Nr. 82 zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*. XV + 388 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 54,-. – Bekanntlich sind bei der direkten elektrochemischen Energieumwandlung, unter Ausschluß der Zwischenstufe Wärmeenergie, bedeutend höhere theoretische Wirkungsgrade möglich als bei den herkömmlichen, durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzten Verfahren. Leider stehen der Realisierung elektrochemischer Brennstoffelemente in der Praxis bedeutende technologische Schwierigkeiten entgegen, und es ist erst in den letzten Jahren gelungen, brauchbare Typen zu entwickeln. Diese werden vor allem in der Raumfahrt als Energiequellen von relativ geringem Gewicht verwendet. Bei den terrestrischen Anwendungen steht zurzeit die wartungsfreie Stromversorgung von Schiffsböten und entlegenen Funkstationen im Vordergrund. Dagegen hat der Benzinmotor zum Antrieb von Fahrzeugen größerer Leistung in nächster Zeit – nicht zuletzt aus preislichen Gründen – noch keine Konkurrenz zu erwarten. Es ist das Verdienst W. VIELSTICHs und seiner Mitarbeiter, den heutigen Stand der Forschung auf dem in starker Entwicklung begriffenen Gebiet der elektrochemischen Energieumwandlung in geschlossener Form zusammengefaßt und durch eine Vielzahl eigener Arbeiten bereichert zu haben. Das vorliegende Buch beginnt mit einer etwas summarischen Einführung in die zum Verständnis der sich in Brennstoffzellen abspielenden elektrochemischen Vorgänge notwendigen Grundlagen. Es folgt ein Kapitel über die Elektrodenkinetik der im Zusammenhang interessierenden Reaktionen, das eine wertvolle Ergänzung der bekannten Literatur über das Gebiet darstellt. Der Schwerpunkt des vorliegenden Werkes liegt aber bei der ausführlichen Beschreibung der verschiedenen Prinzipien und Konstruktionen, die in neuerer Zeit zum Bau brauchbarer Typen angewandt wurden. Nicht nur der auf dem Gebiet der Brennstoffzellen tätige Fachmann, sondern jeder Elektrochemiker wird von der hier gebotenen technologischen Erfahrung profitieren und eine Fülle neuer Anregungen finden. Kurze Kapitel über elektrochemische Wärmekonverter und Kernenergiekonverter (von G. GRÜNEBERG) sowie über die Verwendung von Brennstoffzellen zur Energiespeicherung vervollständigen das Bild. Das vorliegende Buch liest sich sehr leicht und flüssig, was sowohl dem klaren, knappen Stil des Autors wie auch der übersichtlichen Darstellung des Textes, unter Verwendung von vielen Figuren und Zeichnungen, zuzuschreiben ist. Ausführliche Literaturzusammenstellungen am Ende jedes Kapitels ermöglichen den Zugang zu den Originalarbeiten. Demjenigen, der sich ein umfassendes Bild über den heutigen Stand der technologischen Entwicklung der Brennstoffelemente machen will, gibt das vorliegende Werk eine prägnant formulierte, in sich geschlossene Übersicht.

D. Landolt

The Proteins. Composition, Structure and Function. Von H. NEURATH. 2. Auflage. Academic Press, New York/London 1963 bis 1965. Vol. I: XIV + 665 Seiten. Gebunden \$ 22.00. Vol. II: XIV + 840 Seiten. Gebunden \$ 26.00. Vol. III: XIV + 585 Seiten. – Die 2. Auflage dieses Standardwerkes der Proteinchemie hat gegenüber der 1. Auflage einen völlig neuen Inhalt und Aufbau erhalten. Leider ist einer der beiden Verfasser der 1. Auflage, K. BAILEY, inzwischen verstorben. Die Erforschung der Proteine hat in den letzten zehn Jahren so grundlegende Fortschritte gemacht, daß sich eine neue Disposition des Werkes aufdrängte. Dies kommt in den Untertiteln der beiden Ausgaben zum Ausdruck: «Chemie, biologische Aktivität und Methoden» der 1. Auflage und «Zusammensetzung, Struktur und Funktion» in der 2. Auflage. Eine Reihe von Methoden der Isolierung sowie der chemischen und physiko-chemischen Charakterisierung der Proteine gehören heute zu Routineuntersuchungen. Aktuell ist die Aufklärung der räumlichen Struktur der Proteinmoleküle und ihre Beziehung zur biologischen Funktion, ferner die Synthese von biologisch aktiven Peptiden. – Die drei erschienenen Bände und der vierte, der vorbereitet wird, umfassen Übersichtsreferate kompetenter Autoren über bestimmte Probleme. Sie sind aus äußeren Gründen nicht in logischer Folge geordnet und auf die Bände verteilt. Der Inhalt der etwa zwei Dutzend Kapitel läßt sich, freilich unvollständig, wie folgt umreißen: Eine Gruppe befaßt sich mit der Ermittlung der Aminosäurezusammensetzung bei Proteinen und der Sequenzanalyse sowie der Synthese biologisch aktiver Peptide, die nun dank den analytischen Fortschritten möglich ist. Ein anderer Themenkreis behandelt

die Aufklärung der Sekundär- und Tertiärstruktur der Proteinmoleküle, ihre innermolekularen Bindungen, ihre Analyse mit Röntgenstrahlen, die Konformation der Peptidketten, Polyaminosäuren als Proteinmodelle. Weitere Arbeiten sind den Beziehungen zwischen biologischer Funktion und Struktur bei Virusproteinen, Plasmaproteinen, Antigen-Antikörper-Proteinen und Enzymen gewidmet. Es bleiben zu erwähnen Kapitel über die Fraktionierung, Proteinumsetzungen sowie Proteine und Strahlung. – Die einzelnen Abhandlungen sind reichlich mit Literaturhinweisen versehen. Die 2. Auflage ergänzt die 1. mehr, als daß sie sie ersetzt. Beide Ausgaben werden auf Jahre nebeneinander eines der kompetentesten Nachschlage- und Standardwerke bilden. Sie werden jedem Chemiker und Biologen vorzügliche Dienste leisten, wenn er sich in die Proteinchemie oder einzelne Teilgebiete einarbeiten will.

P. v. Tavel

The Application of Wave Mechanical Methods to the Study of Molecular Properties. Edited by R. DAUDEL. Vol. VIII der Reihe «Advances in Chemical Physics». X + 188 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 50 s. – Das von R. DAUDEL herausgegebene Buch enthält einige der an der internationalen NATO-Sommerschule in Menton (Juli 1963) präsentierten Beiträge. Es kann allerdings bezweifelt werden, ob es wirklich sinnvoll und dem Fortschritt der Wissenschaft dienlich ist, die vortreffliche Institution der Sommerschulen jeweils durch einen Beitrag an die enorm wachsende Flut von Publikationen und Duplikationen zu krönen. Das vorliegende Buch paßt sich jedenfalls kaum in die Reihe «Advances in Chemical Physics» ein; die Beiträge sind weder unveröffentlichte Originalarbeiten, noch kritische Referate. Der Gesamttitel des Buches ist irreführend, abgesehen von einem zweiseitigen Beitrag von P. O. LÖWDIN handeln die Beiträge nicht von wellenmechanischen Methoden, sondern von semiempirischen Beschreibungen der Elektronenstruktur (Beiträge von J. BARRIOL, J. REGNIER, R. ENGLMAN, D. P. CRAIG und C. K. JØRGENSEN) und diskutieren das Problem der chemischen und biochemischen Aktivität (Beiträge von M. J. S. DEWAR, A. KENDE, A. LAFORGUE, J. ROUSSEAU, B. IMELIK, B. PULMAN und P. O. LÖWDIN). Bei den meisten Beiträgen ist es offensichtlich, daß sie als Einführungen im Rahmen einer Sommerschule konzipiert wurden, und sie sind als solche vortrefflich, bieten aber dem Spezialisten wenig. Zur gemütlichen Einführung in einige Spezialfragen und zur ersten Orientierung können die einzelnen Beiträge durchaus empfohlen werden.

H. Primas

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Image Furnace Techniques. Von T. S. LASZLO. Technique of Inorganic Chemistry, Vol. V. X + 195 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 90s.

Fluorine Chemistry. Vol. 4. Herausgegeben von J. H. SIMONS. XVIII + 786 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 28.00.

Solvated Electron. A Symposium sponsored by the Division of Physical Chemistry at the 150th Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City 1965. Advances in Chemistry Series, Vol. 50. VIII + 304 Seiten. American Chemical Society, Washington 1965. Gebunden \$ 8.00.

Der Hochschulchemiker. Eine Wegleitung für das akademische Studium. Von E. REY. Herausgegeben vom Schweizerischen Chemiker-Verband. 2., neubearbeitete Auflage. 64 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1965. Broschiert Fr. 4.80.

The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy, Cleveland, Ohio, October 22–23, 1963. Herausgegeben von C. S. SMITH. XXII + 558 Seiten. Gordon & Breach Science Publishers, New York/London/Paris 1965. Gebunden \$ 29.00 (Professional Edition \$ 12.50).

Geschichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. Von W. SCHNEIDER. 112 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 8,-.

Lehrbilsammlung Kunststofftechnik. 2. Teil: Eigenschaften und Anwendung der Kunststoffe. Von A. H. HENNING und J. ZÖHREN. Bearbeitet im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft Kunststoff-Industrie. 74 Seiten. Verlag Hanser, München 1965. Kartiert DM 9,80.

- Physikalische anorganische Chemie.* Von M.D.SIENKO und R.A. PLANE. Übersetzt und ergänzt von F.STEINBACH. VIII + 169 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1965. Broschiert DM 18,-.
- The Mercurial Chemist. A Life of Sir HUMPHRY DAVY.* Von ANNE TRENEER. XVI + 264 Seiten. Verlag Methuen, London 1963. Gebunden 36s.
- Interpretation of Organic Spectra.* Von D.W.MATHIESON. VIII + 179 Seiten. Academic Press, London/New York, in Verbindung mit The Royal Institute of Chemistry, 1965. Gebunden 42s.
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 16. Band: *Soja bis Terpinolöl.* Herausgegeben von W.FOERST. 3., völlig neu gestaltete Auflage. XII + 779 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1965. Gebunden DM 182,-.
- Dechema-Werkstoff-Tabelle.* 13. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». Herausgegeben im Auftrag der

- Dechema von E.RABALD und D.BEHRENS. 3. Bearbeitung. Blattfolge gelocht für Ordner. Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- Neuzeitliche Fabrikation von Schokoladen und Schokoladenwaren.* Von R.PARLOW. VIII + 141 Seiten. Technischer Verlag Cram, Berlin 1965. Gebunden DM 19,80.
- Handbuch der Kakaoerzeugnisse.* Von H.FINCKE. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. XVI + 579 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 88,-.
- Die Antibiotica*, Band II: *Die mittleren Antibiotica.* Herausgegeben von R.BRUNNER und G.MACHEK. XVI + 992 Seiten. Verlag Carl, Nürnberg 1965. Gebunden DM 145,-.
- Dünnschichtchromatographie.* Von K.RANDERATH. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Monographie Nr. 78 zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*. XV + 291 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 28,-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibatéx PA*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein anionaktives Fixiermittel zur Verbesserung der Naßechtheiten von Polyamidfärbungen und -drucken. Einsatzmäßig tritt es anstelle von Tannin-Brechweinstein bei der Nachbehandlung von Färbungen mit ® *Tectilon*-, Benzylecht-, Alizarinecht-, ® *Cibalanbrillant*- und Direktfarbstoffen sowie Tuchehtblau B und Cibalschwarz BGL.

Seine besonderen Vorteile sind: einfache und rationelle Applikation; Anwendbarkeit im ausgezogenen Färbegrad; gleichmäßige Fixierung, auch bei Wickelkörpern; kein Einfluß auf Nuance und Lichtechtheit; keine Verbräunung beim Waschen; Möglichkeit zum Abziehen beim Umfärben. Ferner dient das Produkt zur Reservierung des Polyamidanteils beim Färben von Mischungen aus Polyamidcellulosefasern.

® *Albatex OR*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein sehr wirksames nichtionogenes Egalisier- und Durchfärbemittel für das Färben mit Küpenfarbstoffen nach allen Verfahren.

Die vorzüglichen Eigenschaften von Albatex OR lösen die meisten Egalisier- und Durchfärbeprobleme in der Apparate- oder Stückfärberei und wirken sich beim Arbeiten nach halb- oder vollkontinuierlichen Verfahren sehr günstig aus. Die hervorragende Wirkung von Albatex OR äußert sich bereits in sehr geringen Einsatzmengen beim Färben, Nuancieren und Ausgleichen von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen. In höheren Konzentrationen eignet sich Albatex OR zum teilweisen Abziehen von Küpenfarbstoffen.

Albatex OR zeichnet sich durch folgende Merkmale aus: geringes Rückhaltevermögen, daher angemessener Farbstoffverbrauch; bedeutende Erhöhung des Ausgleichsvermögens von Küpenfarbstoffen; vorzügliche Durchfärbung bei Wickelkörpern und Stückware; ruhiges Warenbild bei Geweben und Gewirken; Stabilisierung von Pigmentierflotten, deshalb für das Semipigmentierverfahren besonders geeignet; schaumfreies Färben, somit keine Deformationen an Kreuzspulen.

® Registrierte Marke.

® *Sandocryl-B-Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern.* Die soeben erschienene Musterkarte 1470 der SANDOZ AG, Basel, befaßt sich mit der neugeschaffenen Reihe der Sandocryl-B-Farbstoffe. Zum Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern modifizierter und nicht-modifizierter Art geeignet, bieten die neuen basischen Farbstoffe färberisch und echtheitsmäßig einen hohen Qualitätsstandard. Die Palette enthält sorgfältig aufeinander abgestimmte Produkte, die sich insbesondere durch ihr überdurchschnittliches Egalisiervermögen (vor allem der Sandocryl-B-E-Farbstoffe), ihre gute Reproduzierbarkeit, ihre hohe Sättigungsgrenze und die einwandfreie Kombinierbarkeit auszeichnen. Sandocryl-B-Farbstoffe benötigen nur für Färbungen bis $\frac{1}{2}$ Richttyptiefe den Zusatz eines Retarders (® *Lyogen BPN* oder *AN*); dunklere Nuancen werden ohne Hilfsmittel, eventuell mit Glaubersalz, gefärbt. Färbungen mit Sandocryl-B-Farbstoffen, die sowohl bei Kochtemperatur als auch bei höheren

Temperaturen (107°C) nach einem neuartigen Färbprinzip hergestellt werden können, sind gut licht- und naßecht, besitzen eine perfekte Trockenreinigungsechtheit und sehr gute Dämpfechtheiten. Sandocryl-B-Farbstoffe lassen sich auch nach dem Pad-Roll-Verfahren verwenden und können für den Polyacrylnitrilanteil in Faser-mischungen eingesetzt werden.

Im Text der neuen Musterkarte sind die Grundlagen des Färbverfahrens genau beschrieben. Außerdem ist eine Tabelle zur Bestimmung des günstigsten Färbverfahrens in Abhängigkeit von der Farbtiefe enthalten, aus der auch die Egalisierungsnoten von Kombinationsfärbungen entnommen werden können. Im Musterteil ist jeder Farbstoff auf Courtelle⁺-Garn, Acrilan⁺-16-Kammzug, einem Mischgewebe aus Crylor⁺ und Wolle sowie, mit anderen Elementen nuanciert, auf Dralon⁺-Mousseline illustriert. Dazu werden die Ziehkurven für zwei Farbtiefen und eine Anzahl Echtheitsnoten aufgeführt. Die Karte wird abgeschlossen von 15 Färbungen mit ® *Artisil*-farbstoffen, den gut egalisierenden Dispersionsfarbstoffen für besonders helle Töne.

Das neue Sortiment besteht zurzeit aus folgenden Elementen: Sandocrylgoldgelb B-RLE*, Sandocrylgelbbraun B-RLE*, Sandocrylorange B-3 RLE*, Sandocrylrot B-2 GLE*, Sandocrylrubin B-RLE*, Sandocrylviolett B-2 RLE*, Sandocrylblau B-2 GLE*, Sandocrylblau B-3 G.

* Die mit einem Stern bezeichneten Farbstoffe sind der SANDOZ AG in zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

+ Den Herstellern geschützte Marke.

Errata

Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaares

Chimia 18 (1964) 355/356

- Die Gleichung in der rechten Spalte auf Seite 355 sollte lauten:

$$H'_{diss} = e^2 (1/a_g - 1/a_k).$$

- Die elektrostatisch berechnete H_s^{NaCl} wird $-66,4$ kcal/Mol, wenn man berücksichtigt, daß das Lösen von Salz nur von einer minimalen Volumenkontraktion begleitet ist. Das Ionenpaar muß sich also in das Lösungsmittelgitter einfügen, ohne es zu verändern. Die Hydratationszahl wird damit zwangsläufig 6.

R. HÜMBELIN
Sandoz AG, Basel

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.



